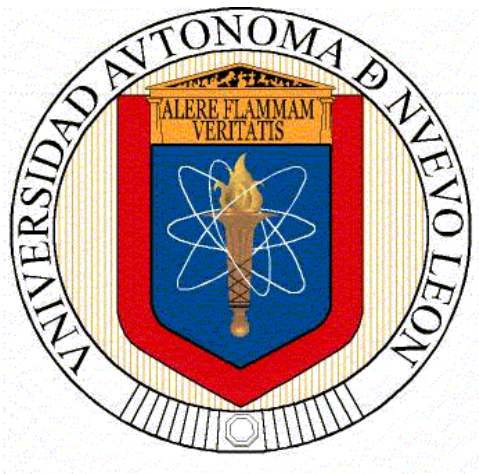


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
ELECTROQUÍMICAS DE $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$)
COMO CÁTODOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE
IÓN-LITIO**

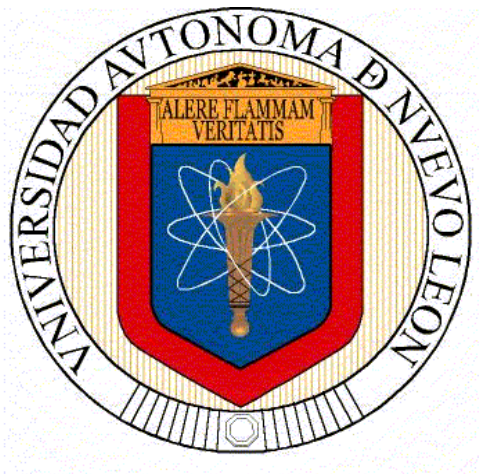
POR

NAYELY PINEDA AGUILAR

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES**

MAYO 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
ELECTROQUÍMICAS DE $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.1$)
COMO CÁTODOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE
IÓN-LITIO**

POR

NAYELY PINEDA AGUILAR

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE
LOS MATERIALES**

MAYO 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de aprobación de tesis:

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
ELECTROQUÍMICAS DE $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$)
COMO CÁTODOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE
IÓN-LITIO**

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Subdirectora de la División de Estudios de Posgrado

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de revisión de tesis:

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
ELECTROQUÍMICAS DE $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$)
COMO CÁTODOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE
IÓN-LITIO**

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero y profundo agradecimiento a todas aquellas personas que directa o indirectamente participaron en la realización de este trabajo de tesis, que representa un gran logro en la parte profesional de mi vida.

De manera particular, quiero agradecer a la Dra. Lorena Garza Tovar, directora de esta tesis, por depositar su confianza en mí, guiarme y hacerme parte de su equipo de trabajo. Por compartirme sus conocimientos durante el desarrollo de este trabajo y por siempre estar al pendiente de mis necesidades. Así como también sus invaluable aportaciones, por atender mis dudas y alentarme a seguir.

Agradezco de igual manera al Dr. Luis Carlos Torres González, codirector de este trabajo, por sus aportaciones y comentarios para el buen desarrollo del mismo.

A mi comité tutorial, por acompañarme en este camino con sus acertadas aportaciones orientadas al éxito de este trabajo, gracias Dra. Araceli Hernández Ramírez, Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz, y Dr. Eduardo Sánchez Cervantes. A todos ellos agradezco el tiempo y el interés puesto en la evolución de este trabajo.

De manera especial quiero agradecer a todas aquellas personas que me apoyaron de manera desinteresada con la parte científica y técnica de este proyecto:

M.C. Alberto Toxqui Terán (CIMAV), LQI Aleyda Cavazos Cavazos (CIMAV), Ing. Luis De la Torre (CIMAV), Dr. Francisco Enrique Longoria (Cimav), Dr. Josué A. Aguilar Martínez (FIME), Dr. Oscar Vega Becerra, Dr. Rodrigo Mayén Mondragón, M.C. Rubí A. Hernández Carrillo, M.C. Víctor Gallegos, sin su colaboración este proyecto no hubiera sido posible.

Quiero agradecer también a la Dra. Perla Elizondo Martínez y al Dr. Luis Carlos Torres por brindarme su confianza, al permitirme ser parte del alumnado de la maestría en ciencias de la FCQ.

Agradezco a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Materiales II, pues siempre tuvieron palabras positivas hacia mí, compartieron su energía, su entusiasmo y permitieron que este camino fuera mucho más ameno. A la Dra. Nora Aleyda García Gómez, por alentarme a seguir adelante ante cualquier adversidad, a M.C. Rubí Hernández, I.Q. Celene Fragosó, por compartir conocimientos y vivencias. Muy especialmente quiero agradecer al M.C. Víctor Gallegos, por su apoyo incondicional en el laboratorio, por ser mi hermano de tesis y por su compromiso para que este trabajo culminara en éxito.

Gracias también a todos mis amigos por su cariño, comprensión, por motivarme a vivir feliz cada día, por siempre alentarme a seguir desarrollándome en lo personal y profesional. Mil gracias por su apoyo incondicional y cariño a mis amigos: Noños, Cimav, Japsom y TAD.

A la razón de mi existencia, a mis padres Alma Nelly Aguilar Reyna y Albino Pineda Gutiérrez, para quienes tengo una inmensa gratitud y amor por formarme como persona, quererme y aconsejarme en todo momento. A mis hermanos Tanyanelly y Albiam por compartir los momentos dulces y ácidos de la vida, por quererme y apoyarme.

Por último y no menos importante, agradezco infinitamente a Dios, por darme la sabiduría y la fuerza necesaria para vivir la vida intensamente en todo momento de mi presente.

Mil gracias a todos!!!

Nelly Pineda Aguilar

"Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad".

Albert Einstein

"Recuerda que no conseguir lo que quieres es, a veces, un maravilloso golpe de suerte".

Dalai Lama

RESUMEN

Nayely Pineda Aguilar

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de Graduación: Mayo, 2015

Título del Estudio: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$) COMO CÁTODOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS IÓN-LITIO

Número de páginas: 138

**Candidato para el grado de Maestro
en Ciencias con orientación en
Química de Materiales**

Área de Estudio: Química de los materiales

Propósito y Método del Estudio: La demanda de baterías recargables ha aumentado de manera significativa cada año durante la última década impulsada por las necesidades vinculadas con el desarrollo tecnológico (portabilidad, alto desempeño de dispositivos electrónicos, vehículos eléctricos). La batería ión-litio es el dispositivo de mayor consumo, está diseñado para el almacenamiento y conversión de energía eléctrica basado en electrodos de intercalación. En la actualidad los esfuerzos están dirigidos a la mejora y/o remplazo de los componentes actuales de las baterías: ánodo, cátodo (LiCoO_2) y electrolito, por materiales que tengan más altos rendimientos en términos de energía, potencia, costo, confiabilidad, tiempo de vida y seguridad. En este trabajo de investigación se prepararon y caracterizaron cuatro compuestos $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$) como materiales catódicos para baterías ión-litio. Estos materiales se obtuvieron mediante el método Pechini. La caracterización morfológica y microestructural se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), el análisis textural por Fisisorción de N_2 por la técnica BET; la composición química y cristalográfica se determinó por Espectroscopia de Emisión de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS) y Difracción de Rayos X (XRD), mientras que por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se realizó la caracterización eléctrica; por último la aplicación de los materiales como cátodos en baterías ión-litio se evaluó mediante pruebas Galvanostáticas de carga/descarga.

Contribuciones y Conclusiones: Se establecieron las condiciones de síntesis para los materiales $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x= 0, 0.02, 0.05$ y 0.1 vía método Pechini. El dopaje de la fase $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ se llevó a cabo con éxito hasta $x=0.1$ moles de aluminio, dado que se conservó la estructura cristalina tetragonal del $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (JCPDS 01-089-8485). Los materiales obtenidos tienen una microestructura formada por partículas de forma granular de tamaño nanométrico (40-100nm), esto se atribuye al efecto del carbono residual en la muestra (en promedio 8% en peso) ya que inhibe el crecimiento de partícula, además que permite mejorar el contacto entre las partículas lo que beneficia a la conductividad electrónica del material. Los materiales obtenidos tienen en promedio un tamaño de poro de 20 nm, con un área superficial del orden $30 \text{ m}^2/\text{g}$. La fase con 0.05 moles de aluminio presentó el mejor resultado bajo las condiciones de estudio. Conjugó dos de las características básicas de una batería, presenta una alta capacidad de carga/descarga ($123/101 \text{ mAh/g}$ a un voltaje de celda de 4.4 V vs Li) y una buena capacidad de retención (82%), en comparación al material sin dopar ($128/63 \text{ mAh/g}$ y 49% de retención). Por lo anterior, el dopaje de la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ con Al, logró la estabilización de la estructura frente a los procesos de ciclado. Por lo cual es un material prometedor para su aplicación como cátodos en baterías ión-litio o ión-sodio.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Baterías Recargables	2
1.2.1 Batería de ión-litio.....	3
1.2.1.1 Funcionamiento de la batería ión litio	4
1.2.1.2 Componentes de las baterías ión-litio.....	6
1.2.1.2.1 Ánodo	8
1.2.1.2.2 Electrolito	9
1.2.1.2.3 Cátodo	12
1.3 Antecedentes.....	14
1.3.1 Óxidos Laminares.....	16
1.3.1.1 Fase LiCoO_2	17
1.3.1.2 Fase LiNiO_2	18
1.3.2 Óxidos con estructura tipo espinela	19
1.3.3 Compuestos Polianiónicos.....	20
1.3.3.1 Fluorofosfatos	22
1.4 Justificación	25

1.5	Hipótesis	27
1.6	Objetivos	28
1.6.1	Objetivo General.....	28
1.6.2	Objetivos Específicos	28
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	30
2.1	Síntesis por método Pechini de las fases tipo $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1$)	31
2.1.1	Fundamento	31
2.1.2	Metodología Experimental	33
2.2	Técnicas de caracterización	36
2.2.1	Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	36
2.2.1.1	Fundamento.....	36
2.2.1.2	Metodología.....	38
2.2.2	Difracción de Rayos X (XRD) para polvos.....	39
2.2.2.1	Fundamento.....	39
2.2.2.2	Método de Rietveld	40
2.2.2.3	Metodología	41
2.2.3	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	42
2.2.3.1	Fundamento.....	42
2.2.3.2	Metodología	43
2.2.4	Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma de Acoplamiento Inductivo	44
2.2.4.1	Fundamento.....	44
2.2.4.2	Metodología	46
2.2.5	Análisis Textural mediante Fisisorción de N_2	47
2.2.5.1	Fundamento.....	47
2.2.5.2	Metodología	48

2.2.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía (EDS)	48
2.2.6.1	Fundamento.....	48
2.2.6.2	Metodología.....	50
2.2.7	Pruebas electroquímicas: Ciclado carga-descarga.....	50
2.2.7.1	Fundamento.....	50
2.2.7.2	Metodología.....	51
2.2.7.2.1	Preparación de electrodos.....	51
2.2.7.2.2	Ensamble de celdas tipo botón.....	52
2.2.8	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	53
2.2.8.1	Fundamento.....	53
2.2.8.1.1	Conductividad	58
2.2.8.1.2	Modelo de circuito equivalente.....	59
2.2.8.2	Metodología.....	61
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
3.1	Síntesis por método Pechini.....	63
3.2	Técnicas de caracterización	66
3.2.1	Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TGA-DTA).....	66
3.2.1.1	Resina precursora de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	66
3.2.1.2	Contenido de carbono.....	68
3.2.2	Difracción de Rayos X de polvos	70
3.2.2.1	Tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer.....	73
3.2.2.2	Refinamiento de parámetros de red mediante el método Rietveld.....	74
3.2.3	Espectroscopía Infrarroja.....	78
3.2.4	Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-OES).....	79
3.2.5	Análisis textural, método BET	80

3.2.6	Microscopía Electrónica de Barrido.....	83
3.2.7	Pruebas electroquímicas: ciclos carga-descarga.....	89
3.2.8	Conductividad iónica mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	109
3.2.8.1	Espectroscopia de impedancia AC y modelo de circuito equivalente	110
3.2.8.2	Conductividad	112
3.2.8.2.1	Efecto de la temperatura y energía de activación.....	115
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	118
4.1	Conclusiones.....	118
4.2	Recomendaciones.....	120
	REFERENCIAS	121
	APÉNDICE	128

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Gráfico de Ragone de densidad de energía con respecto a la energía específica para varios sistemas de baterías recargables.....	4
Figura 1.2 Configuración típica y funcionamiento de una batería de ión litio.....	6
Figura 1.3 Estructura laminar de la fase LiCoO_2 . La estructura muestra octaedros con Co (verde) en el centro y O (azul) en los vértices. Los iones Li^+ (naranja) se sitúan entre las láminas.....	17
Figura 2.1 Reacción de formación de los quelatos metálicos con el ácido cítrico.	32
Figura 2.2 Reacción de poliesterificación entre el complejo metálico y el etilenglicol.	33
Figura 2.3 Esquema general de síntesis por el método Pechini para la obtención de las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	35
Figura 2.4 Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos [40]......	38
Figura 2.5 Esquema típico de un ICP-OES.....	45
Figura 2.6 Adsorción de gas sobre la superficie de un sólido.	48
Figura 2.7 Esquema de una batería tipo botón.	52
Figura 2.8 Respuesta del potencial aplicado (V) ante el paso de una corriente alterna (I).....	55
Figura 2.9 a) Gráfico de Nyquist, b) Circuito equivalente para un material poroso (circuito tipo escalera) [47]......	57
Figura 2.10 a) Gráfico de Nyquist de Impedancia.	58
Figura 2.11 a) Espectros a corriente alterna CA para un conductor iónico:.....	60
Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de calcinadas en un intervalo de 550 a 750 °C para la obtención de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	65
Figura 3.2 Termograma TGA-DTA obtenido en un rango de temperatura de 25 a 900 °C a 10 °Cmin ⁻¹ en atmósfera de nitrógeno para la resina precursora producto de la síntesis del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ por el método Pechini. A: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})\uparrow$ y material volátil ~100 °C, B:	

descomposición del NH_4VO_3 y de la estructura orgánica de la resina o citrato metálico, C: reducción de V (V) a V (III) y D,E: descomposición del fosfato y reacción lateral de descomposición.....	68
Figura 3.3 Análisis termogravimétrico obtenido en un rango de temperatura de 25 a 900 °C a 10 °Cmin ⁻¹ en atmósfera de aire para determinar el contenido de carbono presente en las muestras $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ x=0,0.02,0.05 y 0.1.....	70
Figura 3.4 Difractogramas de las muestras tratadas térmicamente a 600 °C, 12 h, a 10 °C/min en atmósfera de argón. Se obtuvieron las fases: $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, x=0, 0.02,0.05 y 0.1.	72
Figura 3.5 Ampliación de la zona de difracción de rayos X de las fases: $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, x=0, 0.05 y 0.1, donde se observa el desplazamiento de la reflexión correspondiente al plano (002)	73
Figura 3.6 Estructuras de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ obtenidas mediante refinamiento Rietveld.	76
Figura 3.7 Patrones de difracción: experimental (rojo), calculado mediante Rietveld (azul) y la diferencia entre ellos de las fases $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	77
Figura 3.8 Espectro de infrarrojo obtenido para las muestras calcinadas a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, x=0,0.02,0.05 y 0.1.	78
Figura 3.9 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno para las cuatro fases estudiadas.	82
Figura 3.10 Distribución de tamaño de poro de las cuatro fases estudiadas.....	83
Figura 3.11 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x y análisis químico por EDXS de la muestra sintetizada a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	85
Figura 3.12 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x y análisis químico por EDXS de la muestra sintetizada a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	86
Figura 3.13 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x y análisis químico por EDXS de la muestra sintetizada a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	87

Figura 3.14 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x y análisis químico por EDXS de la muestra sintetizada a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.	88
Figura 3.15 Gráfico de voltaje (V), intensidad de corriente contra tiempo para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.	92
Figura 3.16 Gráfico de voltaje (V) contra capacidad específica del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.	93
Figura 3.17 Gráfico de voltaje (V) contra composición para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.	93
Figura 3.18 Gráfico de capacidad específica contra número de ciclos del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.	94
Figura 3.19 Gráfico de voltaje (V), intensidad de corriente contra tiempo para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.	96
Figura 3.20 Gráfico de voltaje (V) contra capacidad específica del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20.	96
Figura 3.21 Gráfico de voltaje (V) contra composición para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.	97
Figura 3.22 Gráfico de capacidad específica contra número de ciclos del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.	97
Figura 3.23 Gráfico de voltaje (V), intensidad de corriente contra tiempo para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.	99
Figura 3.24 Gráfico de voltaje (V) contra capacidad específica del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20.	100
Figura 3.25 Gráfico de voltaje (V) contra composición para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.	100

Figura 3.26 Gráfico de capacidad específica contra número de ciclos del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.....	101
Figura 3.27 Gráfico de voltaje (V), intensidad de corriente contra tiempo para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.	103
Figura 3.28 Gráfico de voltaje (V) contra capacidad específica del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20.....	103
Figura 3.29 Gráfico de voltaje (V) contra composición para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.....	104
Figura 3.30 Gráfico de capacidad específica contra número de ciclos del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.....	104
Figura 3.31 Gráfico de la capacidad específica contra número de ciclo de las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x= 0, 0.02, 0.05$ y 0.1 , obtenidas a densidad de corriente constante 10mA/g (C/20).....	105
Figura 3.32 Curvas de carga/descarga del segundo ciclo de las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x= 0, 0.02, 0.05$ y 0.1 , obtenidas a densidad de corriente constante 10mA/g (C/20).....	109
Figura 3.33 Circuito equivalente $(R_1(Z_W\text{CPE}_1))(R_2\text{CPE}_2)$ para las muestras $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x=0, 0.05$	111
Figura 3.34 Gráfico de Nyquist para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	114
Figura 3.35 Gráfico de Nyquist para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ a diferentes temperaturas.	114
Figura 3.36 Valores de $\log \sigma_{20} \text{ } ^\circ\text{C}$ en función de x , Al para las muestras $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x=0, 0.05$	116
Figura 3.37 Gráfica de Arrhenius para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	117
Figura 3.38 Gráfica de Arrhenius para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	117

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1 Relaciones molares de metal:ácido cítrico y ácido cítrico:etilenglicol utilizadas en la síntesis por el Método Pechini.....	36
Tabla 3.1. Eventos térmicos de la resina precursora del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	67
Tabla 3.2. Contenido de carbono en % en peso en las muestras $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ x=0,0.02,0.05 y 0.1.....	70
Tabla 3.3.Tamaños de cristalito de los productos calcinados a 600 °C en atmósfera de Ar, estimados mediante la ecuación de Scherrer.	74
Tabla 3.4. Parámetros de red calculados mediante el método Rietveld.	75
Tabla 3.5. Contenido de aluminio en % en peso en las muestras $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ x=0,0.02,0.05 y 0.1.....	79
Tabla 3.6. Áreas superficiales de las muestras sintetizadas Na_3V_2 - $\text{xAl}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, x=0,0.02,0.05 y 0.1.....	81
Tabla 3.7. Capacidad de retención de carga.....	108
Tabla 3.8. Propiedades eléctricas del sistema $\text{Na}_3\text{V}_{2-\text{x}}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ x= 0, 0.05.....	113
Tabla 3.9. Energía de activación del sistema $\text{Na}_3\text{V}_{2-\text{x}}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ x= 0, 0.05.	115

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Introducción

Las necesidades vinculadas con el desarrollo tecnológico como son la portabilidad y alto desempeño de los dispositivos electrónicos han promovido la investigación y el desarrollo de nuevas formas de almacenamiento y suministro de energía. La mejora o perfeccionamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía permitirá abordar uno de los retos más importantes a los que nos enfrentamos en la actualidad, como es el disminuir nuestra dependencia a los combustibles fósiles, mediante el uso de materiales avanzados que permitan almacenar la electricidad producida a partir de energías renovables.

Muchos grupos de investigación han intensificado la búsqueda de fuentes alternas de energía, tales como la energía solar, la energía eólica, la energía

hidráulica, la nuclear o la química. En este último tipo de energía es en el que se fundamentan las baterías recargables.

1.2 Baterías Recargables

El término “batería” se refiere a la disposición de varias celdas electroquímicas conectadas en serie o en paralelo con el objetivo de obtener el voltaje o la capacidad requeridos. Una celda electroquímica es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica por medio de reacciones redox. En el caso de las baterías recargables, las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo son eléctricamente reversibles.

Hasta la década de los 90's, las baterías recargables utilizadas principalmente en la industria electrónica eran las de níquel-cadmio (Ni-Cd). Las preocupaciones ambientales sobre el uso del cadmio promovieron la generación de alternativas, tales como las baterías Níquel-Hidruro Metálico (Ni-MH) y ión-Litio.

Las baterías ión-litio tienen claras ventajas sobre sus competidoras basadas en níquel: mayor capacidad y voltaje nominal que junto al menor peso de la batería da lugar a valores mayores de densidad de energía y de potencia [1].

1.2.1 Batería de ión-litio

En 1993 la empresa Sony desarrolló la primera patente de baterías de ión litio y las comercializó [1].

Las baterías de ión litio trabajan con un voltaje del orden de 4V con energías específicas en el intervalo entre 100 Whkg^{-1} y 150 Whkg^{-1} . Tienen en promedio un tiempo de vida útil entre 300 y 1 000 ciclos de carga/descarga. En estas baterías, el litio aparece en su forma iónica moviéndose desde el ánodo al cátodo a través del electrolito durante la descarga y en sentido inverso, desde el cátodo al ánodo, durante el proceso de carga.

Sus propiedades como la ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética (Figura 1.1) y resistencia a la descarga, junto con el bajo efecto memoria que sufren o su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, han originado que este dispositivo predomine en aplicaciones de la industria electrónica de gran consumo de baja potencia: teléfonos móviles, agendas electrónicas, ordenadores portátiles y lectores de música [2, 3].

La investigación en el campo de las baterías recargables está focalizada en el desarrollo de sistemas con densidad de potencia y energía cada vez mayores y vidas más largas; el objetivo de la investigación es el uso de baterías ión-litio como fuente de energía para vehículos híbridos (HEV) o totalmente eléctricos (EV) [4].

Con este propósito se ha invertido un gran esfuerzo en los últimos años para desarrollar nuevos materiales para electrodos positivos (óxidos, fosfatos), electrodos negativos (diferentes tipos de carbones, aleaciones...), separadores y electrolitos (líquidos iónicos, electrolitos poliméricos, sólidos inorgánicos) [2].

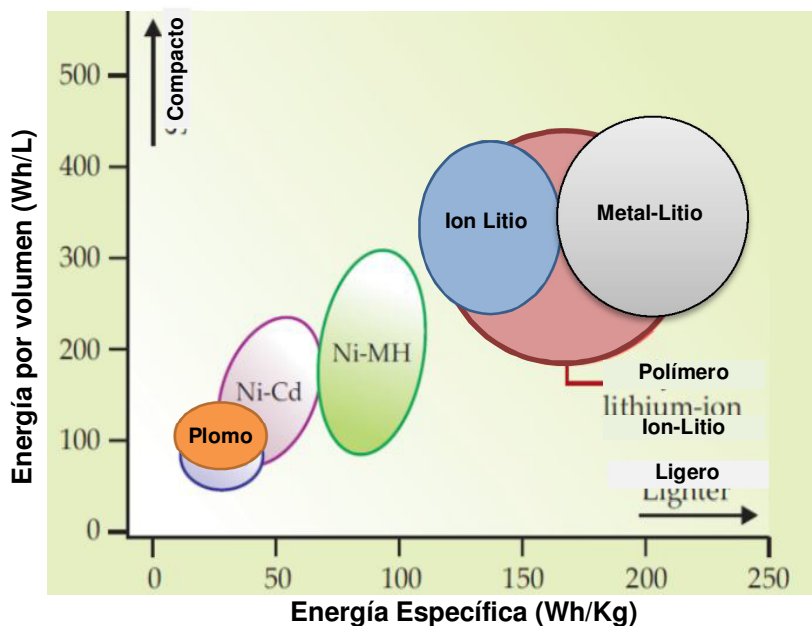


Figura 1.1 Gráfico de Ragone de densidad de energía con respecto a la energía específica para varios sistemas de baterías recargables.

1.2.1.1 Funcionamiento de la batería ión litio

La Figura 1.2 muestra la configuración típica y de funcionamiento de una batería de ión-litio, la cual incluye un ánodo de grafito, un cátodo formado por un óxido de metal y litio, el más utilizado es el cobaltato de litio, además de un electrolito que consiste de una solución de una sal de litio (por ejemplo LiPF_6) disuelta en un solvente orgánico (ejemplo etilencarbonato-dimetilcarbonato, EC-DMC), y un circuito externo que pone en contacto a los electrodos.

El funcionamiento de la batería, se puede describir mediante los procesos de carga y descarga. Durante el proceso de carga se suministra energía eléctrica al sistema, de tal manera que el electrodo de LiCoO_2 se oxida, el cobalto III pasa a cobalto IV, con la consiguiente liberación de iones Li^+ hacia el electrolito y la liberación de electrones los cuales se conducen hacia el electrodo de grafito a través del circuito externo. En éste último se produce la reducción del carbón y la inserción del ión litio entre las capas de grafito. Es decir, el producto final es un electrodo oxidado con estructura delitiada y un electrodo reducido en forma de carburo de litio. Esta reacción es reversible y el voltaje de celda es de 3.7 V.

En el proceso de descarga ocurre el proceso contrario, la batería es la que genera corriente eléctrica. El ánodo formado por carburo de litio se oxida, lo que resulta en la liberación o desintercalación de iones de litio hacia el electrolito y la liberación de electrones los cuales fluyen través del circuito externo hacia el cátodo para reducirlo, el cobalto IV pasa a cobalto III y para compensar la carga negativa los iones litio se intercalan en el cátodo.

El nombre de batería de ión-litio deriva de su modo de operación, que involucra la intercalación/desintercalación de iones Litio entre el ánodo y cátodo a través del electrolito [1].

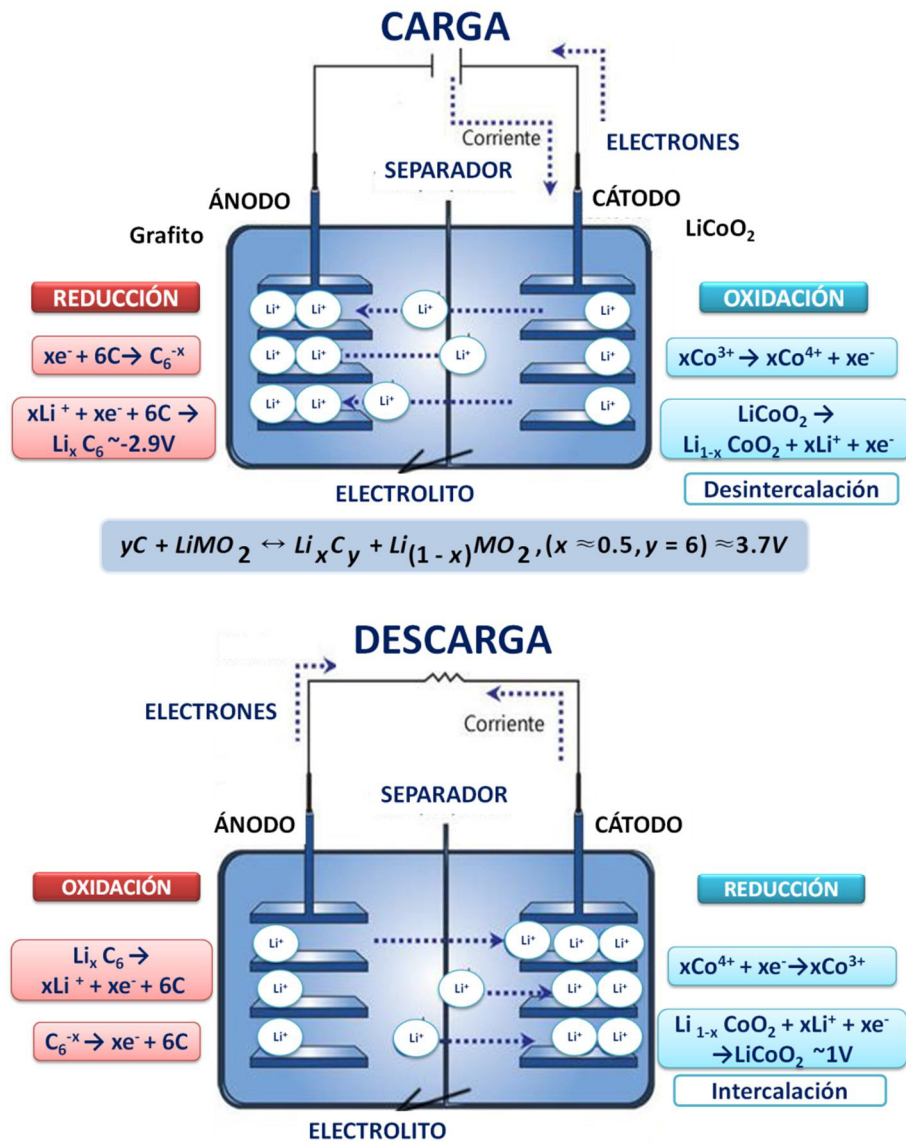


Figura 1.2 Configuración típica y funcionamiento de una batería de ión litio.

1.2.1.2 Componentes de las baterías ión-litio

Como ya se comentó anteriormente, la batería ión-litio es un sistema capaz de generar energía como resultado de una reacción química espontánea. Dicho sistema está formado por dos electrodos — cátodo y ánodo— inmersos en una solución de

electrolito. Los electrodos son conductores electrónicos-iónicos, mientras que el electrolito es conductor iónico.

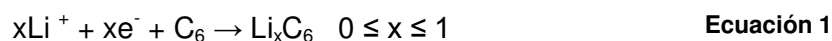
En una celda galvánica o en una batería, la energía química es transformada en electricidad a través de los procesos de oxidación y reducción. Cuando un componente de la celda se oxida, libera electrones que abandonan el seno del material, viajan por un circuito externo produciendo trabajo y vuelven a incorporarse a la celda a través del otro extremo, reduciendo el material del electrodo opuesto. Es, por tanto necesario, que los materiales sean fácilmente reducibles y oxidables.

La reacción que se efectúa entre el ánodo y cátodo se conoce como “redox”, donde existe una transferencia de electrones de unas especies a otras. En el ánodo se produce la oxidación de las especies (pérdida de electrones) mientras que en el cátodo se produce la reducción de especies (ganancia de electrones).

Los términos ánodo y cátodo no pueden ser definidos con precisión en una celda secundaria o recargable puesto que el ánodo se identifica con el electrodo que proporciona electrones al circuito externo, y el cátodo, el electrodo que recibe electrones del circuito externo. De esta manera, dependiendo de si la celda está en descarga o en carga, ambos términos se intercambian. Para evitar confusión, los electrodos en las baterías recargables se identifican simplemente como positivos y negativos, atendiendo al valor de sus respectivos potenciales de electrodo.

1.2.1.2.1 Ánodo

El material anódico más ampliamente utilizado en las baterías recargables de ion-litio desde principio de la década de 1990, está constituido por un material carbonoso en el que las láminas de grafeno se apilan de forma ordenada (grafito), coques o totalmente desordenada (carbones duros). Estos materiales tienen un costo relativamente bajo y las reacciones con el litio han sido ampliamente estudiadas. La reacción de intercalación de litio en el grafito se puede escribir de la siguiente forma (Ecuación 1):

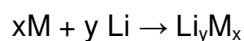


Ecuación 1

Obteniéndose una capacidad teórica máxima para los electrodos de grafito de 372 mAh/g para $x = 1$ [2].

El proceso de intercalación del litio en el grafito se produce a un potencial menor a 1.0 V frente al par Li^+/Li . A este potencial tan bajo, se puede producir la reducción del electrolito, acompañada de la formación de una capa pasivante sobre la superficie del grafito. Pero el hecho de que la mayoría del litio se intercale en el grafito a potenciales menores a 100 mV frente a Li^+/Li , hace que el litio, altamente reactivo, pueda depositarse sobre la superficie del grafito, generando serios problemas de seguridad en la batería.

La búsqueda de materiales anódicos alternativos con el objetivo de superar los problemas que pueden generar los materiales basados en carbono ha conducido al uso de elementos (Al, Si, Zn, Sn, Sb,...) que forman aleaciones y/o compuestos intermetálicos con litio de forma reversible según la reacción general (Ecuación 2):



Ecuación 2

En la mayoría de estos materiales se obtienen capacidades muy superiores a las del grafito. No obstante, el principal problema asociado al uso de ánodos de aleaciones de litio reside en las variaciones de volumen en el electrodo que se producen en los procesos de carga-descarga, produciendo tensiones en el material electródico que se convierten en fracturas y terminan con la vida útil de la batería. Es por eso que el desarrollo de nuevos materiales anódicos es un campo de investigación activo y que continúa en la búsqueda de nuevos materiales [2].

1.2.1.2.2 Electrolito

El término electrolito se refiere a una solución conductora iónica (medio para el transporte de carga en forma de iones) consistente en un disolvente y una sal, en este caso, una sal de litio. El tipo de electrolito más común empleado en la fabricación de baterías recargables de litio son los electrolitos líquidos no acuosos. En comparación con los electrolitos sólidos, los primeros presentan una serie de ventajas tales como mayor intervalo de temperaturas de trabajo, mantenimiento permanente del contacto

interfacial entre los electrodos, permite pequeños cambios de volumen, trabaja en grandes intervalos de potencial y su conductividad suele ser mayor.

En cambio, los electrolitos sólidos cuentan con la ventaja de no necesitar separadores donde impregnar el líquido, no tienen problemas de gases, son resistentes a tensiones mecánicas y facilitan el montaje de la batería.

Este campo de investigación, representa un área de interés en electroquímica y química de los materiales con el objeto de desarrollar nuevos compuestos que permitan cumplir las condiciones impuestas por las necesidades actuales en baterías.

Un electrolito líquido no-acuoso ideal debería poseer las siguientes propiedades [1, 2, 5]:

- Alta conductividad (3×10^{-3} a 2×10^{-2} S/cm) en un amplio intervalo de temperaturas.
- Amplia ventana de potencial, al menos desde 1.5 V hasta voltajes superiores a 4.5 V para cátodos de alto potencial.
- Baja presión de vapor.
- Buenas propiedades de solvatación para los iones.
- Buena estabilidad química y térmica.
- Baja toxicidad, biodegradable y bajo precio.

Actualmente existe un amplio número de electrolitos disponibles cuyas propiedades se aproximan a las que se acaban de comentar.

Los primeros electrolitos usados en baterías de ión-litio estaban basados en sales de litio con aniones tipo ClO_4^- , así como en aniones de ácidos de Lewis tipo XF_n , como por ejemplo BF_4^- , AsF_6^- y PF_6^- . Estas sales no se oxidan o se reducen con facilidad en las proximidades de los electrodos, de ahí que sean los aniones preferidos en los estudios electroquímicos en baterías recargables de litio. Las soluciones de perclorato de litio son inestables térmicamente y presentan peligros de explosión, especialmente en éteres. El hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) se muestra como una alternativa más estable en un amplio intervalo de temperaturas. Debido a su estabilidad frente a la oxidación y a su alta conductividad, las soluciones de LiPF_6 en carbonatos orgánicos son los electrolitos más empleados en la fabricación de baterías de ion-litio. Otras disoluciones como el hexafluoroarseniato de litio son también estables térmicamente, pero muestran evidentes riesgos medioambientales en virtud de los posibles productos de degradación, aún cuando por sí mismo no se considere un compuesto muy tóxico.

Actualmente se investigan otros posibles candidatos basados en grandes aniones moleculares con carga aniónica deslocalizada. Otro tipo de electrolitos con gran interés son los de polímero sólido (SPE), polímero en gel (GPE) y también se han propuesto electrolitos basados en líquidos iónicos (IL) [5].

Como medio solvente, se distinguen soluciones que en general contienen carbonato de etileno (EC), dimetil carbonato (DMC), etil-metil carbonato (EMC) o carbonato de propileno (PC). Es habitual el uso de mezclas de solventes basadas en un componente polar (p.e., EC) y un componente no-polar (p.e., DMC), las cuales incrementan las ventajas presentadas por los solventes por separado.

1.2.1.2.3 Cátodo

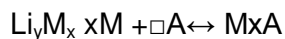
Existe un amplio número de materiales que pueden ser utilizados como materiales catódicos en baterías de ion-litio. Los mejores son aquellos que sufren pequeñas modificaciones estructurales al almacenar y extraer Li. En este sentido, los compuestos con propiedades de intercalación (inserción) son los más adecuados.

Una reacción de inserción consiste en una reacción en estado sólido en la que la especie denominada huésped (M) reacciona ocupando sitios vacantes (\square) en la estructura de otra especie a la que se denomina anfitrión (A).

La especie huésped puede ser tanto iónica como molecular (Li^+ , Na^+ , H_2O , etc.), siendo la capacidad donadora de electrones una propiedad común de todas ellas. La especie anfitrión suele ser sólidos, por lo general cristalinos (óxidos, calcogenuros, oxohaluros, etc) con una estructura abierta, o sea, con sitios asequibles para el huésped interconectados para permitir su difusión.

La reacción en el electrodo positivo, puede escribirse de acuerdo a la

Ecuación 3:



Ecuación 3

Dicha reacción es topotáctica, y si los cambios estructurales producidos por la especie huésped en la estructura anfitrión no son muy drásticos, la reacción ocurre de modo reversible. En las baterías de ión-litio la especie huésped son los iones Li^+ .

La red anfitrión debe reunir una serie de requisitos los cuales se enlistan a continuación [1, 5]:

- Alta energía libre de reacción con litio
- Estabilidad termodinámica y cinética del sólido a la temperatura de reacción.
- El ión metálico de transición en el compuesto de inserción del cátodo debe tener estados de oxidación grandes para maximizar el voltaje de la celda.
- Posiciones vacantes que puedan ser ocupadas por la especie huésped, que permitan un amplio rango de inserción de litio (Δx),
- Alta movilidad de la especie huésped dentro de la red anfitrión a la temperatura de reacción.

- Propiedades conductoras que permitan la movilidad de los electrones del circuito externo.
- Masa y volumen razonablemente bajos por conseguir una alta capacidad específica
- Pequeños cambios estructurales en las reacciones,
- Buena reversibilidad de la reacción
- Insolubilidad frente al electrolito y
- Síntesis sencilla y de bajo costo

1.3 Antecedentes

La tecnología actual de las baterías de ión-litio está basada en un cátodo de LiCoO_2 , un ánodo de carbono y un electrolito orgánico. El electrolito es tóxico y sensible a la humedad por lo que las baterías deben estar selladas herméticamente con una carcasa de metal rígido, aumentando considerablemente el peso y limitando los posibles diseños de la celda, además de que la batería debe operar en el dominio de estabilidad del electrolito. El ánodo de grafito experimenta la formación de una película delgada sobre la superficie de las partículas de grafito, llamada capa de pasivación, durante la carga inicial causada por una reacción química irreversible entre el electrolito y el grafito. Para compensar esto, es necesario un exceso de material del cátodo, lo que reduce la densidad de energía de la celda y el aumento del costo. La buena ciclabilidad y estabilidad del óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) le han permitido convertirse en el electrodo positivo más empleado en baterías de ión-litio comerciales.

El LiCoO_2 tiene una estructura laminar, una capacidad práctica de 130 mAhg^{-1} , que corresponde a sólo el 50 % de su capacidad teórica. Durante la descarga, el cátodo de cobalto se degrada gradualmente en el electrolito, eventualmente se forma una capa de CoO_2 en la superficie del electrodo lo que resulta en una menor capacidad de intercalación, además de que hay un cambio significativo en los parámetros de red que se presenta con el cambio en el contenido de litio, lo cual produce fracturas en las partículas del cátodo. También hay consideraciones desde el punto de vista de seguridad cuando la batería está completamente cargada, es decir, cuando el electrodo positivo está altamente oxidado y el electrodo negativo está altamente reducido, $x \sim 0 \text{ Li}_x\text{CoO}_2$, $y \sim 1 \text{ Li}_y\text{C}_6$. El compuesto de cobalto en estado tetravalente (Co^{4+}) es inestable y colapsa a 150°C , esta reacción es exotérmica y la energía almacenada en la batería es liberada en forma de calor. Durante el colapso, hay desprendimiento de oxígeno lo que puede llevar a la combustión del electrolito orgánico y producir más calor. Se ha obtenido una disminución de estos efectos mediante el recubrimiento de la superficie del LiCoO_2 con un óxido metálico [4, 6-13].

Debido a la importancia de la batería de ión-litio, se ha motivado una intensa investigación para mejorar sus propiedades y características. Los esfuerzos están dirigidos al remplazo de los componentes actuales de las baterías: ánodo, cátodo y electrolito, por materiales que tengan mayores rendimientos en términos de energía, potencia, costo, confiabilidad, tiempo de vida y seguridad [14]. Una de las líneas de investigación se concentra en la innovación del cátodo, derivada de la toxicidad del cobalto, su alto costo y su escasa abundancia en la naturaleza. Razón por la cual se limita el uso del LiCoO_2 en baterías pequeñas empleadas en teléfonos móviles y ordenadores portátiles [2].

De acuerdo con los puntos antes expuestos, el desarrollo de nuevos materiales para cátodos de baterías de ión-litio es un campo de investigación activo y prometedor. Este trabajo plantea el interés en el desarrollo de nuevos materiales con potencial aplicación como cátodos en las baterías de ión-litio. A continuación se presenta el estado del arte en cuanto a los materiales estudiados para su aplicación como cátodo en este tipo de baterías.

1.3.1 Óxidos Laminares

Los óxidos mixtos LiMO_2 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) presentan una estructura laminar y han sido estudiados como materiales catódicos en celdas de litio [2]. La estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, de estos compuestos, puede ser explicada como un empaquetamiento cúbico compacto de átomos de oxígeno donde los átomos de litio y del metal de transición se distribuyen en las posiciones intersticiales octaédricas, de tal manera que se forman láminas de MO_2 consistentes en octaedros $[\text{MO}_6]$ que comparten aristas. Entre estas láminas se colocan los átomos de litio con coordinación octaédrica $[\text{LiO}_6]$, como se puede apreciar en la Figura 1.3. De estos dióxidos cabe destacar las fases LiCoO_2 , LiNiO_2 y el óxido mixto $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ como las de mayor importancia a nivel práctico en la producción de electrodos positivos.

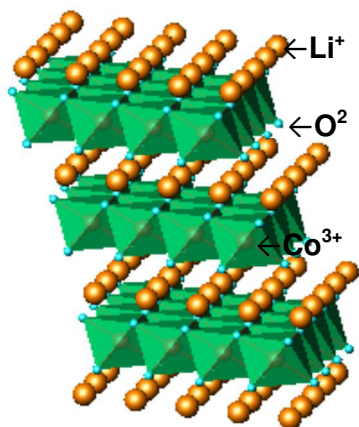


Figura 1.3 Estructura laminar de la fase LiCoO₂. La estructura muestra octaedros con Co (verde) en el centro y O (azul) en los vértices. Los iones Li⁺ (naranja) se sitúan entre las láminas.

1.3.1.1 Fase LiCoO₂

El empleo de la fase como material positivo electroactivo fue sugerido en 1980. La celda Li/ Li_xCoO₂ presenta un alto potencial con un voltaje de circuito abierto (OCV) en un intervalo de 3.9 a 4.7 V para estequiometrías de 0.07 < x < 1. De esta manera, cabría esperar una elevada energía específica alrededor de 1070 Wh/kg, basándose en un potencial medio de descarga de 3.9 V.

Mediante *difracción de rayos X in situ* se ha podido demostrar una secuencia de tres transiciones de fase diferentes cuando se produce la etapa de desintercalación del litio (x) desde 1 a 0.4. La primera transición se mostró como de primer orden, conduciendo a la coexistencia de dos fases cuando 0.75 < x < 0.93. La siguiente transición ocurre ligeramente por encima de x=0.5, continuada por una tercera etapa por debajo de este valor, y se pueden considerar como transiciones de orden/desorden

de los iones litio. La transición a una fase de litio ordenada se ve acompañada por una distorsión desde la simetría hexagonal original a un sistema monoclinico. Los valores obtenidos del coeficiente de difusión del litio para la fase LiCoO_2 , entre 10^{-11} y 10^{-12} m^2/s , son superiores a los encontrados en la fase TiS_2 , indicativo de una buena movilidad iónica.

Aunque prácticamente todo el litio puede ser extraído electroquímicamente de la fase LiCoO_2 , la reacción reversible solamente puede llevarse a cabo en un intervalo limitado de composiciones (Δx). La razón es el alto poder oxidante de la fase deslitiada, que provoca la descomposición oxidativa del electrolito a través de la formación de una capa polimérica en la superficie del electrodo. Este problema de descomposición del electrolito a altos potenciales ($>4.0\text{V}$) desencadenó una exhaustiva búsqueda de electrolitos estables (así como aditivos) que permitieran la formación de una capa permeable iónica en la superficie del electrodo. De esta manera se hallaron electrolitos líquidos orgánicos, poliméricos ó electrolitos sólidos que favorecieron la estabilidad de ciclado de la fase LiCoO_2 , y por consiguiente, su aplicación como material positivo en la primera batería recargable comercial de ión-litio, empleando carbón como electrodo negativo.

1.3.1.2 Fase LiNiO_2

La fase isoestructural LiNiO_2 ha atraído la atención de los investigadores no solo por su ventaja económica frente al LiCoO_2 sino también por presentar un potencial redox más negativo que la fase de cobalto, lo cual conlleva menos problemas con la

oxidación del electrolito. Mientras que el electrodo de LiCoO_2 en electrolitos líquidos orgánicos solo extrae $0.46 \text{ Li}^+/\text{mol}$ (125 Ah/kg) en un intervalo de potencial entre 2.5 y 4.3V, con la fase LiNiO_2 se podría obtener $0.65 \text{ Li}^+/\text{mol}$ (150 Ah/kg) durante la primera etapa de carga. Sin embargo, esta cantidad inicial de litio extraída no puede ser reinsertada reversiblemente, con la consiguiente formación de un material de composición $\text{Li}_{0.85}\text{NiO}_2$ al final de la primera descarga. Durante los siguientes ciclos, las reacciones de intercalación sí son altamente reversibles. Además, la fase ordenada es difícil de preparar y habitualmente se obtiene con un cierto desorden en la lámina de átomos de Li y Ni, lo que limita sus propiedades electroquímicas. El dopaje de esta fase con elementos tales como Co, Mn ó Al han sido estudiados con objeto de limitar las transiciones de fase provocadas durante la desintercalación del litio en la etapa de carga electroquímica [2].

1.3.2 Óxidos con estructura tipo espinela

Dentro de los compuestos de manganeso, se encuentra el óxido de manganeso y litio, LiMn_2O_4 , con estructura tipo espinela como un candidato prometedor para su uso como material catódico en baterías ión-litio. En vista de sus propiedades favorables que incluyen disponibilidad de materiales y compatibilidad ambiental, este óxido de manganeso aparenta ser el sustituto ideal del cobaltato de litio, LiCoO_2 . Desafortunadamente el uso de la espinela de manganeso y litio está limitado por algunos aspectos operacionales, como es la degradación de manganeso en el electrolito durante el proceso de carga y descarga de las celdas de litio, especialmente a temperaturas mayores a la del ambiente [15-17]. Este fenómeno refleja una pobre vida de ciclado de la celda y por lo tanto, el uso práctico de este cátodo es limitado en

los nichos de mercado. Por otro lado, existen varias estrategias para intentar evitar el aspecto de disolución. El más común incluye: (i) la sustitución parcial de iones manganeso por una serie de iones externos [18-20] y (ii) modificación de la superficie por recubrimientos de óxidos. Estos enfoques proveen expectativas concretas para la ruta de preparación de LiMn_2O_4 de manera comercialmente viable en un futuro cercano.

Otro compuesto en la familia del manganeso que ha atraído considerable atención es el óxido de níquel cobalto y manganeso, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Este material posee una estructura laminar y trabaja mediante un proceso electroquímico típico de inserción / de-inserción de litio, caracterizado por un voltaje promedio cercano a los 3.8 V vs Li [21]. La capacidad específica del LiCoO_2 es de $160\text{-}170\text{ mAhg}^{-1}$ vs 140 mAhg^{-1} de este material con sustitución del Co por Ni y Mn.

1.3.3 Compuestos Polianiónicos

Una gran variedad de compuestos han sido explorados como posibles alternativas, incluyendo aquellos obtenidos mediante la introducción de grandes polianiones del tipo $(\text{XO}_4)^{y-}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$) en la red cristalina. Un efecto inductivo de los iones $(\text{PO}_4)^{3-}$ y $(\text{SO}_4)^{2-}$ aumenta la energía redox comparando con aquella en los óxidos y además estabiliza la estructura [22]. La presencia de polianiones $(\text{XO}_4)^{y-}$ con enlaces covalentes fuertes X-O aumenta el potencial como resultado de la fuerte polarización de los iones oxígeno a través del catión X, que disminuye el grado de covalencia del enlace Metal-Oxígeno. La investigación muestra

que la mayoría de los compuestos de fosfatos metálicos de litio y sulfatos que contienen octaedros de FeO_6 como centros redox presentan potenciales en el intervalo de 2.8 a 3.5 V vs Li/Li^+ [23]. La ventaja de utilizar los compuestos basados en hierro, es que, adicionalmente a que son abundantes en la naturaleza son baratos, son menos tóxicos que los compuestos de vanadio, cobalto, manganeso y níquel.

Los compuestos polianiónicos han emergido como candidatos altamente potenciales. El interés se ha centrado en la familia LiMPO_4 , con estructura tipo olivina, en particular el fosfato de hierro y litio, LiFePO_4 (LFP) [23]. Esto ha sido motivado por muchos de los rasgos atractivos de este compuesto los cuales incluyen: (i) capacidad razonablemente alta (170 mAhg^{-1}); (ii) proceso electroquímico en dos pasos que produce una meseta de voltaje de 3.5 V vs Li; (iii) un costo que en principio es menor que el del LiCoO_2 y más importante (iv) una alta seguridad intrínseca (la fuerza del enlace covalente P-O descarta cualquier riesgo de liberación de oxígeno). Por otro lado, el LiFePO_4 sufre de una resistencia intrínseca, para contrarrestarla, se realiza una preparación especial del electrodo, el método más común involucra el recubrimiento con carbón para aumentar la conductividad así como para asegurar una capacidad completa y alta velocidad de carga. Actualmente, el LiFePO_4 está comercialmente disponible en baterías para herramientas, pequeños vehículos y vehículos híbridos eléctricos. No obstante, debido a sus bajos valores de densidad y de voltaje de trabajo, el LiFePO_4 sufre de una densidad de energía volumétrica baja y por tanto, no es apropiado para aplicaciones que requieran alta energía como aquellas necesarias para vehículos eléctricos [24].

1.3.3.1 Fluorofosfatos

Los fluorofosfatos son compuestos polianiónicos bajo estudio como potenciales cátodos en baterías ión-litio. Dependiendo de la conectividad en la estructura, estos compuestos pueden exhibir un alto potencial de celda como resultado del efecto inductivo del grupo $(\text{PO}_4)^{3-}$ y del carácter de afinidad electrónica del ion F^- [25].

En los fosfatos que presentan estructura tipo olivina, todos los iones oxígeno forman un enlace fuertemente covalente con el P^{5+} para formar el polianión tetrahédrico PO_4^{3-} , y estabilizar toda la estructura tridimensional. La sustitución del polianión en lugar de los pequeños iones O^{2-} con respecto a los óxidos, en una estructura tridimensional (abierta), ayuda a estabilizar la estructura y permite una rápida migración de los iones. Esto ayuda a la estabilidad de operación a temperaturas altas y a la seguridad bajo condiciones de abuso. La presencia del polianión (PO_4^{3-}) con el enlace fuertemente covalente, P-O, aumenta el potencial como resultado de la polarización de los iones de oxígeno hacia el ion fósforo, lo que reduce la covalencia del enlace M-O. De particular interés, es el efecto del flúor sobre las propiedades estructurales de inserción de estos compuestos polianiónicos. La alta electronegatividad del flúor ha despertado el interés por utilizar los fluoruros como materiales para electrodos positivos, esto debido a que poseen altos voltajes de intercalación respecto a los óxidos de metales de transición. Además los fluorofosfatos son una clase de materiales que combinan dos características: buen desempeño electroquímico y alta estabilidad térmica lo que mejora la seguridad de la batería [25].

Uno de los primeros materiales exitosos entre los fluorofosfatos fue el LiVPO_4F , reportado por Barker, J., *et al.* [26], este compuesto es isoestructural con el mineral tavorita (LiFePO_4OH) [27] y amblygonita (LiAlPO_4F) [28]. El fuerte efecto inductivo del anión PO_4^{3-} , combinado con la presencia del flúor modera la energía del par redox del metal de transición el cual es reversible en las reacciones de inserción de litio de $\text{Li}_{1-x}\text{VPO}_4\text{F}$ que opera alrededor de 4.2 V vs Li. La extracción e inserción de litio se basa en la reversibilidad del par redox $\text{V}^{+3}/\text{V}^{+4}$ que exhibe una meseta de dos fases a medida que es ciclado electroquímicamente. Este potencial de operación inusualmente alto, permite a la fase de fluorofosfato ser empleado como electrodo positivo en celdas de alta densidad [25]. Un estudio subsecuente demostró la utilización casi completa de la capacidad teórica (156 mAh/g) a baja velocidad de ciclado [29]. Otro material de fluorofosfato de litio, basado en la oxidación de V^{+3} es el $\text{Li}_5\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$, que posee una estructura laminar y que puede en teoría expandir el intervalo entero de pares redox de $\text{V}^{+3}/\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$ [30]. La capacidad teórica es de 170 mAh/g y es similar a la del LiFePO_4 . Los resultados iniciales muestran la reversibilidad de litio completa en el par redox $\text{V}^{+3}/\text{V}^{+4}$, pero para la transición $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$ no se observa la reversibilidad electroquímica.

En el 2006, el fluorofosfato de vanadio y sodio $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ fue propuesto por Barker, J., *et al.* como material catódico utilizando litio metálico o grafito como ánodo, junto con un electrolito de sal de litio en baterías ión-litio [31]. Este compuesto presenta una estructura cristalina tetragonal caracterizada por un arreglo tridimensional construido por unidades bi-octaédricas $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ y tetraédricas $[\text{PO}_4]$. Las unidades bi-octaédricas están unidas por un átomo de flúor, mientras que los átomos de oxígeno están interconectados a través de unidades de $[\text{PO}_4]$. Esta disposición conduce a la formación de canales a lo largo de las direcciones a y b con el sodio en los sitios más

grandes del túnel. El material mostró una capacidad específica práctica de 120 mAh/g a un voltaje de celda de 4.1 V vs Li. El sodio se desintercala del cátodo en el proceso de carga inicial, dando como resultado una composición de electrolito mixta de metales alcalinos. El sodio se cree que se intercala en el proceso de descarga. La presencia de sodio no parece degradar el electrolito o el ánodo, demostrando la viabilidad de las celdas de ion litio que contengan compuestos de sodio como electrodos. Sin embargo cuando se produjo la completa extracción de los iones sodio en el compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, se indujo la degradación irreversible de la estructura después de 220 ciclos de carga/descarga, con una retención del 90% de la capacidad original [32].

Jiang, T., *et al.* [33], en el 2009 reportaron un material compuesto, el $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$, el cual fue sintetizado mediante el método sol-gel. El material exhibió una capacidad de descarga reversible de 117 mAh/g a un intervalo de potencial de 3.0 a 4.5 V vs Li^+/Li a C/10 (5-30 ciclos de carga/descarga). La microestructura del material está formada por partículas con un tamaño aproximado de 20 nm embebidas en una red o matriz de carbono residual. El carbono residual mejoró la conductividad electrónica del material, la cual fue medida en $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Por su parte, Song, W., *et al* [34, 35], en 2013 reportan la síntesis del $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ mediante reacción en estado sólido con reducción carbotérmica. El material mostró una capacidad de descarga de 130 mAh/g con una retención del 96.8 % después de 37 ciclos a 0.1 C.

Este compuesto representa un área de oportunidad para tratar de reforzar algunas de sus propiedades como lo es su estabilidad, permitiendo que esto nos lleve

a poder realizar la desintercalación completa y como resultado la capacidad específica del material se vea beneficiada.

1.4 Justificación

La industria de baterías de ión-litio se ha desarrollado rápidamente desde su comercialización en 1991. El aumento en el consumo de las baterías de ión-litio está motivado por su uso en dispositivos portátiles, pero también se consideran una alternativa prometedora para aplicaciones de alta potencia como son los vehículos eléctricos híbridos.

El aumento en la demanda de las baterías de ión-litio, generará el consumo de cantidades importantes de elementos de transición (como Co y Fe) y del litio; provocando la sobre explotación de los recursos minerales que son la fuente de los elementos de los compuestos utilizados en baterías de ión-litio. Por lo tanto, la búsqueda de nuevos materiales catódicos es una tarea importante para los investigadores en el campo de la ciencia de materiales.

En la búsqueda de nuevos materiales catódicos, algunos materiales han emergido como alternativa de sustitución del actual cátodo, el LiCoO_2 . Sin embargo, las alternativas hasta ahora propuestas no han resultado satisfactorias, los esfuerzos continúan enfocados en la innovación del cátodo, altos rendimientos en términos de energía, potencia, costo, confiabilidad, tiempo de vida y seguridad.

En base al estado del arte, es evidente que hay un amplio camino por recorrer en la investigación y desarrollo de materiales catódicos para baterías de ión-litio. La posibilidad de usar compuestos de sodio directamente en celdas de ion litio representa una ventaja en términos del costo de procesamiento y disponibilidad del litio, además permite el estudio de nuevas composiciones y estructuras.

Por todo lo descrito anteriormente en este trabajo, se propone la síntesis y el estudio del material con estructura tipo $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1$) así como la evaluación de su desempeño (propiedades eléctricas y electroquímicas) como cátodos en baterías de ión-litio.

Se propone realizar la sustitución parcial de vanadio por aluminio en la estructura $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ con la finalidad de aumentar su estabilidad frente al proceso de ciclado. Los iones Al^{3+} y V^{3+} presentan número de coordinación de 6 y radios iónicos cercanos, 0.54 y 0.64 Å. El radio atómico y la menor masa del aluminio en comparación con el vanadio, puede beneficiar el acceso al par redox y con esto mejorar las propiedades de capacidad específica y voltajes de operación, además de la estabilidad de la estructura al extraer el tercer Na^+ .

El material utilizado como cátodo en la batería de ión-litio debe contener al menos un elemento susceptible de ser reducido y oxidado. El vanadio es un elemento económico y presenta tres estados de oxidación estables. El aluminio tiene un solo estado de oxidación y no puede participar en la reacción electroquímica. La

transferencia de carga en la estructura se lleva a cabo completamente por los iones de oxígeno debido a la alta energía de los orbitales 2p vacantes de aluminio y la falta de disposición de orbitales d. En los materiales con la sustitución parcial de aluminio, la compensación de carga es principalmente centrada en los sitios redox de metales de transición, aunque una cantidad finita de carga se incorpora en los iones de oxígeno adyacentes. La activación de los estados de oxígeno en la reacción de intercalación de litio, aumenta el voltaje de la celda de un determinado estado de carga. El aumento del voltaje promedio de la celda es particularmente interesante cuando se considera la densidad de energía teórica de dichos materiales. La presencia de un elemento electroquímicamente inactivo puede estabilizar la estructura de acogida a través de interacciones de enlace químico o mediante la inhibición de la eliminación completa de los iones litio. Además, el aluminio es un elemento relativamente abundante en la naturaleza.

El interés de este trabajo de investigación es entender los cambios sistemáticos causados por la sustitución de Al^{3+} y V^{3+} en la estructura, sobre la ciclabilidad y desempeño de este compuesto como cátodo en baterías ión-litio.

1.5 Hipótesis

Las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ dopadas con aluminio ($x=0.02, 0.05, 0.1$) presentan una mayor estabilidad electroquímica frente a los procesos de ciclado, en comparación con el material sin dopar, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo General

Sintetizar $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$) por el método Pechini, caracterizar sus fases y evaluar su desempeño como cátodos en una batería ión-litio.

1.6.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$) por el método Pechini.
2. Evaluar las probables modificaciones microestructurales y morfológicas de los materiales obtenidos mediante las técnicas de DRX, DTA-TGA, SEM/EDS. Determinar sus propiedades texturales (BET).
3. Determinar el contenido de aluminio como sustituyente en las fases mediante Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma (ICP-OES).
4. Relacionar el efecto de la sustitución parcial de Al^{3+} por V^{3+} en las probables modificaciones microestructurales y evaluar su comportamiento electroquímico (capacidad específica y ciclabilidad) en reacciones de inserción/desinserción electroquímica de litio (baterías ión-litio) mediante experimentos Galvanostáticos.

5. Investigar la conductividad iónica de las fases sintetizadas mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

CAPÍTULO 2

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología experimental se dividió en tres etapas, en la primera se sintetizaron los compuestos $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1$); en la segunda etapa se llevó a cabo la caracterización de todos los compuestos mediante Difracción de Rayos X en polvos (DRX), Análisis Termo-Gravimétrico y Térmico Diferencial (TGA-DTA), Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X (SEM/EDXS), Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopía de Emisión Atómica y Espectroscopia de Impedancia (EIS). En la tercera y última etapa se evaluaron los materiales sintetizados como cátodos en baterías ion-litio tipo botón mediante experimentos de ciclado galvanostáticos.

2.1 Síntesis por método Pechini de las fases tipo $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1$)

2.1.1 Fundamento

El método Pechini consiste en la formación de un gel organometálico mediante la adición de los monómeros ácido cítrico (triácido) y etilenglicol (diol) cuya reacción de condensación lleva a la formación del gel, el cual incorpora homogéneamente los iones metálicos precursores del óxido. El ácido cítrico actúa también como un agente complejante [36] evitando la precipitación de los iones metálicos durante la formación del gel. Estos complejos producen una red entrecruzada que da mayor rigidez al gel sintetizado. El método se puede modificar mediante el empleo de otros ácidos orgánicos, tales como: ácido málico, tartárico, glioxílico, diglicólico, entre muchos otros [37] para la formación de complejos, seguido de una evaporación lenta del disolvente para promover la formación del gel.

Este método de síntesis hace uso del proceso sol-gel que se lleva a cabo en disolución. En dicho proceso, la formación del sol sucede básicamente en dos etapas: la primera es la formación de quelatos metálicos con el ácido cítrico, para lo cual éste último debe de ionizarse previamente tal y como muestra la reacción de la Figura 2.1.

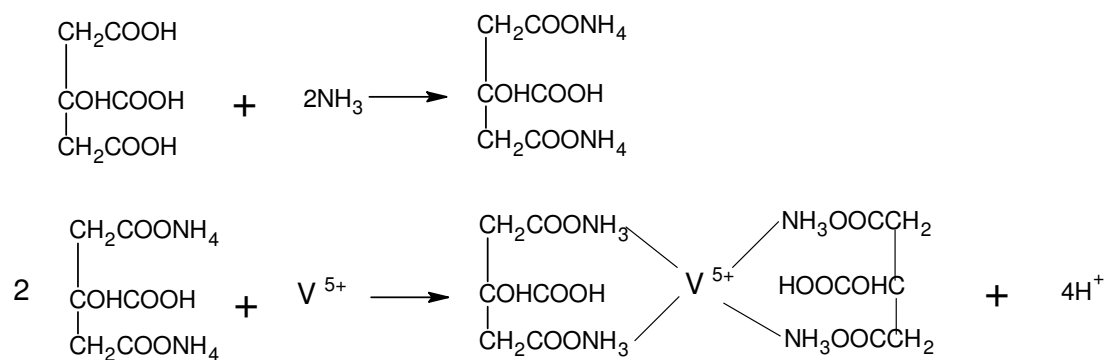


Figura 2.1 Reacción de formación de los quelatos metálicos con el ácido cítrico.

La ionización del ácido cítrico requiere la presencia de un medio básico y por este motivo, el pH de la disolución habrá de ser un parámetro a considerar en este tipo de reacciones.

Una vez formados los quelatos metálicos y distribuidos de manera uniforme en el seno de la disolución, en una segunda etapa se procede a la obtención de una resina polimérica (gel) por medio de reacciones de poliesterificación. Para ello, se utiliza etilenglicol, un polialcohol que reacciona con los quelatos metálicos presentes. En la Figura 2.2 se muestra la reacción de poliesterificación que tiene lugar entre el complejo metálico y el etilenglicol [38, 39]. La función principal del ácido cítrico y el etilenglicol es la de constituir una red polimérica que restrinja el movimiento de los cationes, de esa forma se logra mantener la estequiometría local de la mezcla y se evita la formación de fases no deseadas.

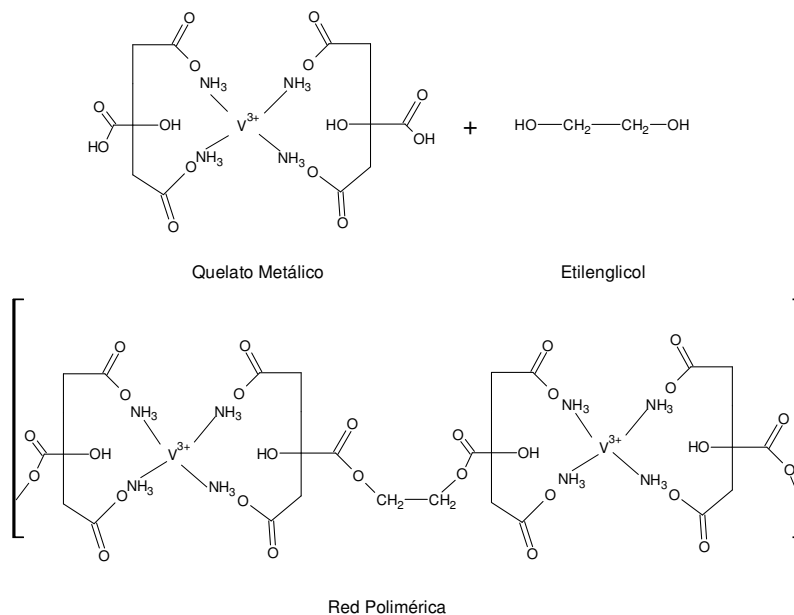


Figura 2.2 Reacción de poliesterificación entre el complejo metálico y el etilenglicol.

2.1.2 Metodología Experimental

Las fases de $Na_3V_{2-x}Al_x(PO_4)_2F_3$ se prepararon usando los siguientes reactivos de partida: NH_4VO_3 (Sigma Aldrich 99 %), H_3PO_4 85 % (CTR), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Productos Químicos Monterrey 99.9 %) y NaF (J.T.Baker 99.5 %). El ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (J.T. Baker) se utilizó como agente quelante y fuente de carbono para reducir el ion V^{5+} a V^{3+} .

Para llevar a cabo la síntesis, se disolvió el ácido cítrico (AC) en 50mL de agua utilizando un vaso de teflón. Se pesaron cada uno de los reactivos en proporciones estequiométricas, se disolvieron uno a uno los reactivos en la disolución de ácido cítrico. Posteriormente se calentó la disolución a 50 °C hasta disolver los reactivos y se mantuvo en agitación magnética por al menos 20 minutos. Para formar la resina se

adicionó etilenglicol (EG), la mezcla se mantuvo en agitación por otros 20 minutos. Posteriormente, se ajustó el pH con NH_4OH (CTR 80 %) a un valor de 9, utilizando como indicador papel hidrión. Una vez ajustado el pH, se continuó la agitación y se elevó la temperatura entre 80 – 120 °C durante 4 horas hasta evaporación para la formación del gel. El gel fresco se secó en una estufa a 100 °C durante 6-8 horas.

El gel se homogenizó en un mortero de ágata, el polvo obtenido se prensó para formar pastillas, para lo cual se hizo uso de una prensa hidráulica marca Carver modelo 4350. El material fue prensado aplicando 5 toneladas (3 500 psi) durante dos minutos. Posteriormente, las pastillas se precalcinaron en atmósfera inerte de N_2 a 350°C durante 5 horas. Posteriormente fueron nuevamente homogenizadas y reprensadas, finalmente se calcinaron entre 600-700 °C en atmósfera de argón durante 12 horas. La temperatura de calcinación para obtener la fase deseada fue 600 °C. El esquema de síntesis se presenta en la Figura 2.3.

Las relaciones molares utilizadas de metal:ácido cítrico y ácido cítrico:etilenglicol se muestran en la Tabla 2.1. Los moles del metal incluyen los moles utilizados de vanadio y de aluminio para cada síntesis.

Es importante mencionar, que en el capítulo 3 se presentan y analizan únicamente los resultados obtenidos para los materiales preparados con una relación molar metal:ácido cítrico 1:1. Los materiales con una relación 1:3, dado que mostraron altos contenidos de carbono residual, cercanos al 30 % en peso, no fueron probados como cátodos. Los reportes en la literatura mencionan que los materiales que han sido

preparados y estudiados como cátodos en baterías ión-litio presentan un contenido de carbono dentro de un intervalo del 1 y hasta el 20 % en peso. En el apéndice se presenta uno de los termogramas obtenidos para una muestra preparada con la relación de 1:3.

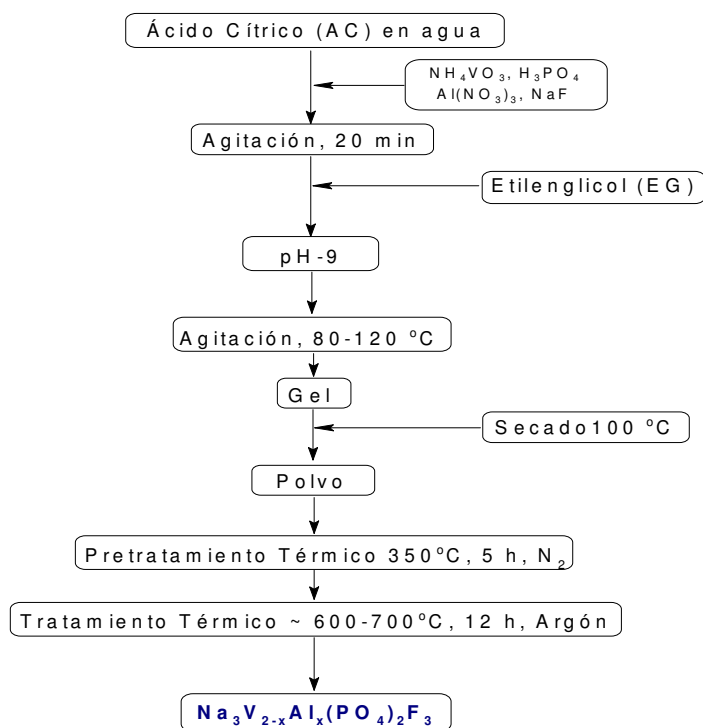


Figura 2.3 Esquema general de síntesis por el método Pechini para la obtención de las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Tabla 2.1 Relaciones molares de metal:ácido cítrico y ácido cítrico:etilenglicol utilizadas en la síntesis por el Método Pechini.

Relación Molar		
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$		
	Metal : Ácido Cítrico	Ácido Cítrico : Etilenglicol
P9, P13-1	1:1	1:4
P9a	1:3	1:4
$\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$		
P10, P14-1	1:1	1:4
P10a	1:3	1:4
$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$		
P11, P15-1	1:1	1:4
P11a	1:3	1:4
$\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$		
P12, P16-1	1:1	1:4
P12a	1:3	1:4

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

2.2.1.1 Fundamento

El análisis térmico abarca el grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un ciclo térmico controlado.

Resulta muy útil la combinación de las técnicas de DTA y TG, debido a que se pueden registrar los cambios en temperatura y peso de manera simultánea. Algunos equipos presentan configuraciones en las que se encuentran postes donde se colocan los crisoles los cuales están conectados a una balanza analítica ultra sensible.

En un *análisis termogravimétrico* se registra continuamente la masa de la muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura (normalmente de forma lineal). La representación de la masa o del porcentaje de la masa en función de tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. La información que proporcionan los métodos termogravimétricos está limitada a las reacciones de descomposición, oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

Por otra parte, el *análisis térmico diferencial* es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un ciclo de temperatura controlado. Normalmente, el ciclo de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra T_s aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial. Los picos de análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Entre los procesos físicos que son endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente exotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en aire u oxígeno,

la polimerización y las reacciones catalíticas. Un ejemplo de una variedad de señales se puede observar en la Figura 2.4 [40].

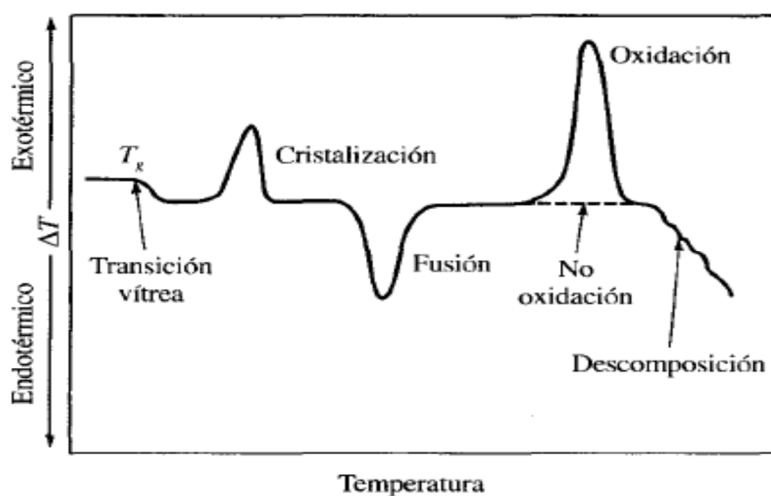


Figura 2.4 Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos [40].

2.2.1.2 Metodología

Los análisis por TGA-DTA se realizaron en un analizador termogravimétrico TA Instruments modelo SDT Q600, empleando crisoles de alúmina de 90 μL , a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de nitrógeno y frente a una referencia vacía, en el intervalo de temperaturas que comprende de temperatura ambiente hasta 900 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.2 Difracción de Rayos X (XRD) para polvos

2.2.2.1 Fundamento

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (0,1 Å a 25 Å). El resultado es la difracción.

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal [41], son:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Ecuación de Bragg)}$$

Ecuación 4

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre planos de la red cristalina y n es un número entero. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Ecuación 5

2.2.2.2 Método de Rietveld

Desde 1969, el Método de Refinamiento Rietveld se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos. Este método se emplea en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos-X.

El método de Rietveld consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la Ecuación 6:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2$$

Ecuación 6

En esta función, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente, W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación 6 no es lineal [42].

2.2.2.3 Metodología

En este trabajo se utilizó la difracción de rayos X para polvos. La información que se puede obtener directamente de esta técnica es sobre la estructura cristalina de los materiales, sus distancias interplanares, planos de difracción y parámetros de red. Es posible identificar soluciones sólidas en el material estudiado debido a que la adición de átomos dentro de la estructura cristalina principal provoca distorsión de la red y sus parámetros de red cambian considerablemente, lo que da como resultado un desplazamiento (de igual magnitud 2θ) para todas las señales de difracción, este

puede ser evaluado mediante un estudio de refinamiento de estructura cristalina utilizando el método Rietveld. También es posible obtener información de tamaño de cristal “ τ ” en materiales utilizando un factor de forma (shape factor) para correlacionar el tamaño de las partículas submicrométricas a través de la ecuación de Scherrer [43].

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 7

K = factor de forma (típicamente 0.9 para partículas esféricas)

λ = longitud de onda de la radiación X

β = Ancho del pico de difracción principal a la mitad del máximo

Los análisis de difracción de los polvos sintetizados en este trabajo se llevaron a cabo en un difractómetro D2-Phaser Marcar Bruker en un intervalo de 2θ de 5° a 90° , a una velocidad de barrido de 1 grado/seg y empleando una radiación monocromática CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

2.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

2.2.3.1 Fundamento

La región infrarroja del espectro incluye radiaciones con números de onda comprendidos entre $12,800$ y 10 cm^{-1} , lo que es lo mismo, longitudes de onda entre

0.78 y 1000 μm . Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con números de onda entre 4000 a 200 cm^{-1} (longitudes de onda entre 2.5 y 50 μm). La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. Cuando la frecuencia de vibración de un enlace coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes de la radiación infrarroja incidente, se produce la absorción. Es decir, una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Lo que se va a registrar es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual presenta las longitudes de onda a las que la muestra absorbe el IR, y permite la interpretación de los grupos funcionales presentes en la muestra [41].

2.2.3.2 Metodología

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos para las cuatro fases en estudio, estos se registraron en un Espectrofotómetro Thermo Nicolet 6700 FT-IR, las mediciones se realizaron dentro del rango de energía desde 400 hasta 4000 cm^{-1} .

2.2.4 Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma de Acoplamiento Inductivo

2.2.4.1 Fundamento

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. Esta técnica se basa en la producción y detección de espectros de línea emitidos durante el proceso de desexcitación radiativa de electrones que sufren transiciones entre niveles excitados superiores y niveles excitados inferiores. Los espectros de líneas son específicos de cada elemento y la adecuada selección de una línea y su aislamiento por medio de un sistema dispersivo permite al analista verificar la presencia de ese elemento y determinar su concentración. Se fundamenta en el análisis de la radiación ultravioleta-visible característica de cada elemento químico, emitida durante su relajación tras haber sido excitado en un plasma de gas argón ionizado altamente energético.

Un espectrómetro de emisión atómica mediante plasma inductivo de argón consiste en una fuente de radiación, un sistema de introducción de la muestra, un sistema óptico dispersivo, un detector y la correspondiente electrónica para adquisición, procesamiento y edición de resultados, como se muestra en el esquema de la Figura 2.5 .

La temperatura de atomización característica del ICP es de 4000 a 6000 °C, esto debido a la formación de un plasma, es decir, un gas ionizado, Argón. Este se obtiene cuando se aplica un campo de alta frecuencia a través de una bobina.

Cada elemento de la tabla periódica tiene un determinado número de electrones igual a su número atómico. Los electrones tienen la posibilidad de estar localizados en capas y subcapas alrededor del núcleo de acuerdo con la teoría cuántica. La teoría cuántica asume que la energía electromagnética es emitida o absorbida en valores discretos. Al absorber energía, el electrón es promovido a estados energéticos superiores y cuando regresa al estado fundamental o inferior, ocurre la desexcitación radiativa, por desexcitación o por procesos colisionales. En el caso de la desexcitación radiativa, hay emisión de radiación electromagnética, la cual puede ser identificada por esta técnica y puede ser utilizada para determinar la concentración de un elemento [41].

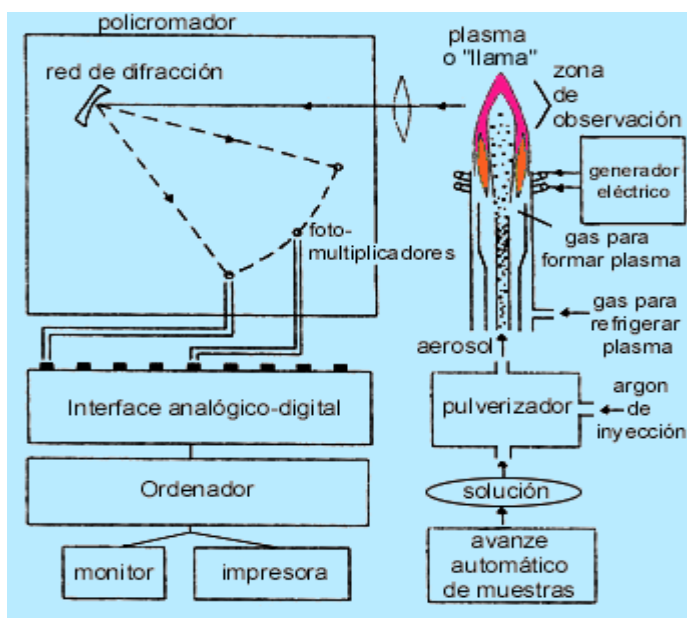


Figura 2.5 Esquema típico de un ICP-OES.

2.2.4.2 Metodología

La determinación de la concentración de la especie dopante, en este caso el aluminio, se realizó mediante la técnica de ICP-OES. Previo al análisis, las muestras fueron digeridas en un microondas modelo CEM MARS, el cual utiliza vasos de teflón para contener las muestras. Se utilizó una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico (1:3) para digerir (pasar a solución) cada una de las muestras.

El análisis del aluminio se llevó a cabo utilizando la técnica de ICP (Espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado) usando un equipo marca Thermo Jarrell Ash modelo iCAP 6000 Series, se realizaron una serie de pruebas para encontrar las condiciones óptimas de análisis para cada uno de los elementos, siendo estas:

Poder de radiofrecuencia – 1150 Watts, flujo de gas auxiliar – 0.5 L/min y Flujo de gas del nebulizador – 0.50 L/min. Se cuantificaron los elementos: aluminio y vanadio, utilizando las siguientes longitudes de onda: aluminio 237.312 nm y vanadio 292.402 nm.

2.2.5 Análisis Textural mediante Fisisorción de N₂

2.2.5.1 Fundamento

La porosidad no puede ser calculada a partir de la información del tamaño de partícula de una muestra, pero puede ser bien determinada a nivel atómico mediante la adsorción de un gas no reactivo o inerte sobre la superficie de un material. La cantidad de gas adsorbido “X”, es función no solo de la cantidad de gas expuesta a la superficie sino también de: (a) la temperatura, (b) presión del gas y (c) la fuerza de la interacción entre el gas y el sólido. Debido a que la mayoría de los gases y sólidos interactúan débilmente, la superficie debe ser enfriada sustancialmente para lograr un aceptable grado de adsorción, el suficiente para cubrir toda la superficie del sólido. Conforme se incrementa la presión más y más gas es adsorbido en la superficie, sin embargo la adsorción del gas no termina cuando se ha cubierto la superficie (de manera no lineal), el exceso de gas comienza a formar multicapas como se observa en la Figura 2.6.

El gas más comúnmente utilizado es el nitrógeno, debido principalmente a que se puede disponer de este con un alto grado de pureza, es un buen refrigerante (nitrógeno líquido) y su interacción con las superficies sólidas es relativamente fuerte [44].

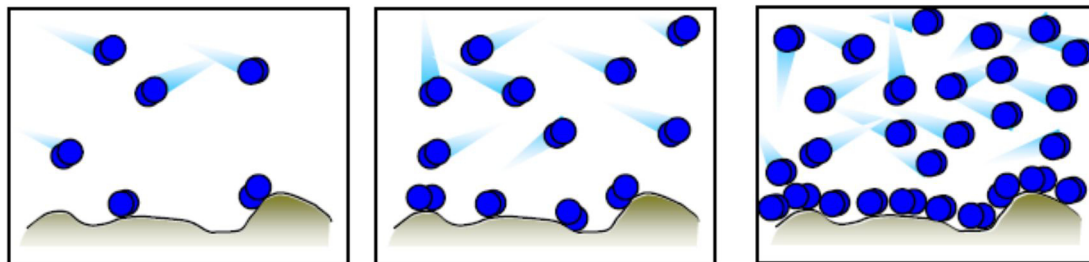


Figura 2.6 Adsorción de gas sobre la superficie de un sólido.

2.2.5.2 Metodología

La evaluación del área superficial de los polvos sintetizados se llevó a partir de la isoterma de adsorción de N_2 registrada en un analizador Quantachrome, modelo Autosorb 1C. La temperatura de desgasificación utilizada fue de 250 °C durante 12 horas.

2.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía (EDS)

2.2.6.1 Fundamento

En un microscopio electrónico de barrido se recorre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de alta energía y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados (colisiones elásticas), secundarios (colisiones inelásticas) y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Estas señales se obtienen de volúmenes de emisión

específicos dentro de la muestra y pueden ser colectados con diferentes detectores que miden la cantidad de electrones enviados, siendo capaces de mostrar imágenes tridimensionales, que nos permiten observar diversas características de la muestra: topografía, morfología, composición, información cristalográfica, entre otras.

Las señales más empleadas para la formación de imágenes son las que provienen de electrones secundarios y retrodispersados. Los electrones secundarios derivados de las colisiones inelásticas entre el haz de electrones y los electrones de valencia o conducción de los átomos de la muestra son emitidos desde la superficie hasta 100 Å, por lo que proporciona información útil sobre la superficie de ésta.

Los electrones retrodispersados son generados por colisiones elásticas entre el haz de electrones y el núcleo de los átomos. Se generan a distintas profundidades, dependiendo del volumen de interacción, el cual a su vez depende del voltaje de aceleración y el número atómico (Z) de los elementos presentes en la muestra. La intensidad de la imagen es directamente proporcional a la señal colectada por el detector, y la probabilidad de generar un electrón retrodispersado es proporcional a Z^2 . Por esta razón la señal de electrones retrodispersados nos da interferencia sobre la distribución elemental dentro de la muestra analizada.

La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los equipos SEM sólo requieren que estas sean conductoras. Si la muestra no es conductora, generalmente ésta se recubre con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra [45].

Utilizando la microscopía electrónica de barrido podemos obtener información detallada sobre la morfología de las partículas, aglomerados y poros en la muestra. El análisis de energía dispersiva de Rayos X (EDS) producto de las colisiones inelásticas, permite la determinación de la composición elemental de la muestra, ya sea de manera puntual o de una micro área determinada (microanálisis).

2.2.6.2 Metodología

Las muestras sintetizadas (polvos) fueron colocadas en una cinta de carbón conductor para ser analizadas en un Microscopio Electrónico de Barrido modelo Nova Nano 200 SEM de la marca FEI Company, fueron observadas en modalidad bajo vacío utilizando un detector Helix. El microscopio electrónico de barrido esta acoplado a un detector de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDXS) marca Oxford y Software INCA.

2.2.7 Pruebas electroquímicas: Ciclado carga-descarga

2.2.7.1 Fundamento

Las técnicas galvanostáticas se basan en el registro de las variaciones en el potencial de la celda, las cuales son generadas por la aplicación de una densidad de corriente constante durante un tiempo determinado. Además, es posible determinar la cantidad de iones litio insertados en el electrodo (x) mediante la Ley de Faraday por medio de la Ecuación 8: donde i es la corriente (A), t es el tiempo (s), PM es la masa

molar del compuesto (g/mol), F es la constante de Faraday (96 500 C/mol), n el número de electrones involucrados en el proceso y m la masa (g) del material activo.

$$x = \frac{i \cdot t \cdot PM}{n \cdot F \cdot m}$$

Ecuación 8

La capacidad específica del material será probada galvanostáticamente mediante el ciclado carga/descarga dentro de un intervalo de voltaje entre 3 a 4.6 V (vs Li^+/Li), el rendimiento de carga y descarga de la celda será probado a una densidad de corriente de 10 mA/g.

2.2.7.2 Metodología

2.2.7.2.1 Preparación de electrodos

Para efectuar las pruebas de ciclos de carga-descarga, se fabricaron electrodos, usando 80% en peso del material activo, 5% de carbón conductor (Carbon Black Acetylene, Alfa Aesar), y 15 % de PVDF (Fluoruro de polivinilideno, Alfa Aesar). La fabricación del electrodo consiste primero en preparar una suspensión (pasta) uniforme con los materiales descritos utilizando como solvente N,N-Dimetilacetamida (1-2 mL), posteriormente se somete a agitación magnética y ultrasonido. Dicha suspensión se extiende en una hoja de papel aluminio utilizando un rastrillo metálico (doctor Blade) para formar una película de aproximadamente 0.125 mm de espesor. Se seca el depósito en una estufa a 100 °C. Dicha lámina se corta en discos de 15 mm de

diámetro, estos se usan como electrodos (cátodos). Dichos electrodos son nuevamente secados en horno de vacío a 80°C, para asegurar que el material esté libre de humedad antes de ser introducido a la caja seca donde se arman las baterías tipo botón.

2.2.7.2.2 Ensamble de celdas tipo botón

La celda tipo botón consiste en un arreglo de dos electrodos: como cátodo se utiliza el material de interés sobre aluminio y como ánodo una lámina de litio metálico. Ambos electrodos están separados por un disco de fibra de vidrio embebido en una solución 1M de hexafluoruro de litio (LiPF_6) en etileno/carbonato/dimetilcarbonato 2:1 en peso el cual funciona como electrolito. La preparación de dicha celda se realiza en una caja seca con atmósfera de Argón. En la Figura 2.7 se muestra un esquema general del ensamble de la batería tipo botón.

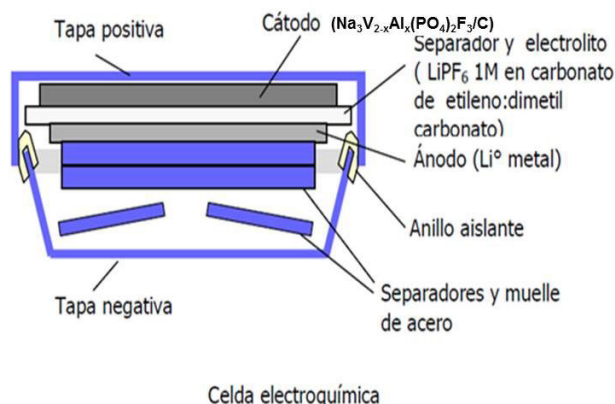


Figura 2.7 Esquema de una batería tipo botón.

Las celdas preparadas se conectaron a un sistema multicanal potencioestado/galvanostato tipo Mac Pile II (Biologic), que está diseñado específicamente para el estudio de reacciones redox lentas de materiales sólidos. Los experimentos de carga/descarga fueron galvanostáticos, las celdas fueron descargadas, aplicando una corriente constante. Se registró la variación del potencial (E), con la concentración de litio en la reacción. Las pruebas se realizaron a una velocidad de carga-descarga de 10 mA y un barrido de potencial de 0.002 V.

Los experimentos potencioestáticos se basan en hacer un barrido de potencial y registrar la intensidad de corriente generada, a velocidades muy lentas (0.1 mV/s aproximadamente). La representación de la intensidad medida frente al voltaje de la celda permite conocer los potenciales de inserción y desinserción del ion litio en el electrodo.

2.2.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

2.2.8.1 Fundamento

La resistencia en un circuito (elemento R) es la habilidad de ejercer oposición al paso de la corriente eléctrica (I), la ley de Ohm describe a R como la relación en términos del voltaje aplicado (V) y la corriente como se puede observar en la Ecuación 9 esta relación está limitada a un resistor ideal bajo las siguientes simplificaciones:

- La ley de Ohm se sigue a todas las corrientes y voltajes.
- Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia.
- A corriente alterna (AC), la señal de voltaje se encuentra en fase con la corriente.

$$R = \frac{E}{I}$$

Ecuación 9

Sin embargo, en el mundo real se exhibe un comportamiento más complejo debido a otros elementos en el circuito (como los capacitores “C” e inductores “L”). Así como la resistencia, la impedancia (Z) es la oposición que presenta un circuito al paso de la corriente alterna en función de la frecuencia, está compuesta en su parte real por un valor de resistencia en el cual la corriente y el voltaje están en fase y una parte imaginaria dada por un valor de reactancia en la cual la corriente y el voltaje no están en fase como se ilustra en la Figura 2.8. Un elemento puramente resistivo presenta un ángulo de desfase $\theta = 0^\circ$, mientras que en un elemento puramente capacitivo $\theta = 90^\circ$.

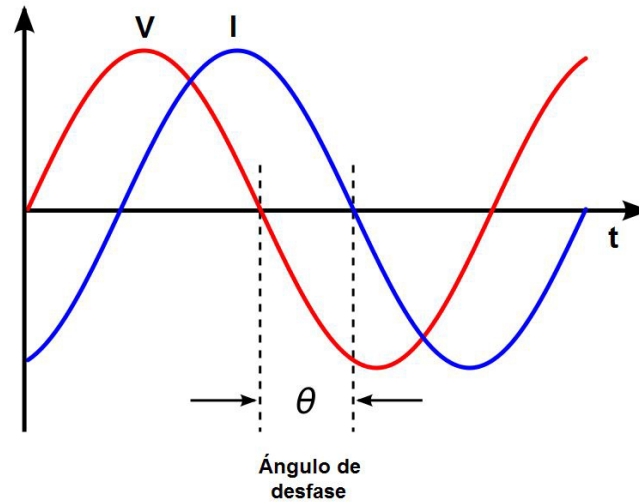


Figura 2.8 Respuesta del potencial aplicado (V) ante el paso de una corriente alterna (I).

La expresión para “I” y “V” expresada en función del tiempo es:

$$V_t = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ecuación 10}$$

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde I_t y V_t son la corriente y el potencial a un tiempo “t”, I_0 y V_0 son las amplitudes de las señales y ω es la frecuencia radial. Una expresión análoga a la ley de Ohm (Ecuación 12) nos permite calcular la impedancia de un sistema.

$$\frac{V_t}{I_t} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \quad \text{Ecuación 12}$$

Si se utiliza la relación de Euler (Ecuación 13) es posible expresar la impedancia como una función compleja.

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \quad \text{Ecuación 13}$$

$$V_t = V_0 \sin(j\omega t) \quad \text{Ecuación 14}$$

$$I_t = I_0 \sin(j\omega t - \theta) \quad \text{Ecuación 15}$$

Análogo a la ley de Ohm:

$$Z_{(\omega)} = \frac{V}{I} = Z_0 \exp(j\theta) = Z(\cos\theta + j\sin\theta) \quad \text{Ecuación 16}$$

Cuando se grafica la parte real en el eje “X” y la parte imaginaria o compleja en el eje “Y”, se obtiene el diagrama complejo de Nyquist como el que se muestra en la Figura 2.9, en la figura se incorpora un inserto del circuito equivalente correspondiente a los procesos electroquímicos principales que tienen lugar en un electrodo. Los gráficos resultantes de la impedancia compleja son semicírculos, líneas o combinaciones de ellos. El comportamiento de la gráfica puede ser modelado como un circuito eléctrico usando principalmente resistencias y capacitancias, representando los procesos de la celda electroquímica. El circuito equivalente permite una interpretación cuantitativa de cada uno de los componentes que contribuyen al comportamiento electroquímico en el sistema, esto es, procesos debidos a la resistencia de los contactos, del material, el efecto de los poros, el electrolito, la capacitancia de doble capa y la pseudocapacitancia entre otros [46].

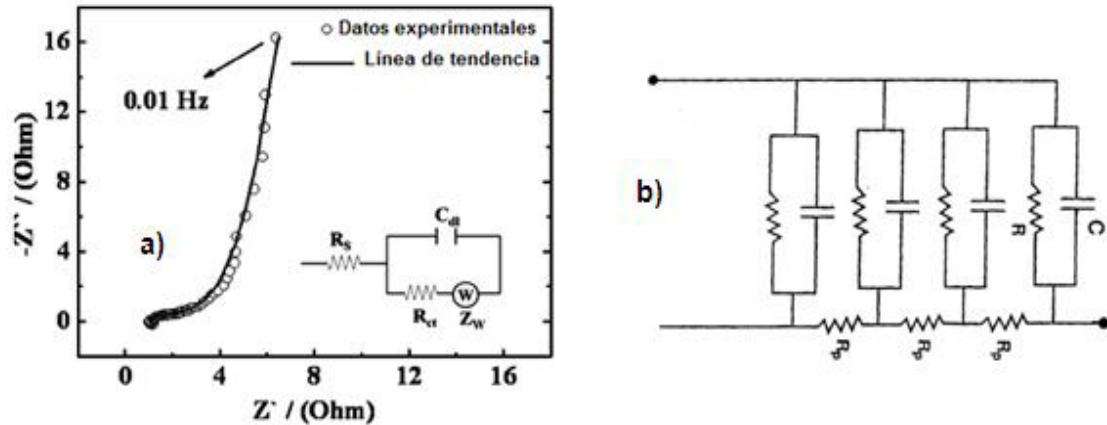


Figura 2.9 a) Gráfico de Nyquist, b) Circuito equivalente para un material poroso (circuito tipo escalera) [47].

La Ecuación 17 describe la impedancia para el circuito más simple correspondiente a un semicírculo en el gráfico de Nyquist, la ecuación de la impedancia Z , se relaciona con los valores de resistencia R , capacitancia C y la frecuencia ω . De la Ecuación 17 se observa que a frecuencias muy bajas ($\omega \rightarrow 0$) el término imaginario se puede despreciar, en la parte real el denominador tiende a uno y la impedancia Z se convierte en la resistencia a corriente alterna del material.

En resumen, a través de la EIS podemos estudiar por separado los distintos mecanismos que, en conjunto, determinan el comportamiento electroquímico de un material utilizado como electrodo y evaluar los componentes de resistencia y tipo de capacitancia presentes.

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \left(\frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \right) \quad \text{Ecuación 17}$$

2.2.8.1.1 Conductividad

Para los conductores iónicos sólidos, la representación de Nyquist ($-Z''$ vs Z') da como resultado un semicírculo que permite determinar la resistencia a corriente directa CD del material, R_{CD} , por la intersección del semicírculo con el eje real Z' . Es decir, R_{CD} se obtiene de la intersección de la impedancia real (Z') cuando la imaginaria (Z'') tiende a cero (Figura 2.10). A partir de la resistencia y de los parámetros de la pastilla se calculan las conductividades específicas de las muestras por la Ecuación 18:

$$\sigma_{CD} = \frac{t}{A} \frac{1}{R_{CD}}$$

Ecuación 18

Donde t es el grosor de la pastilla y A es el área de la pastilla recubierta con electrodos metálicos.

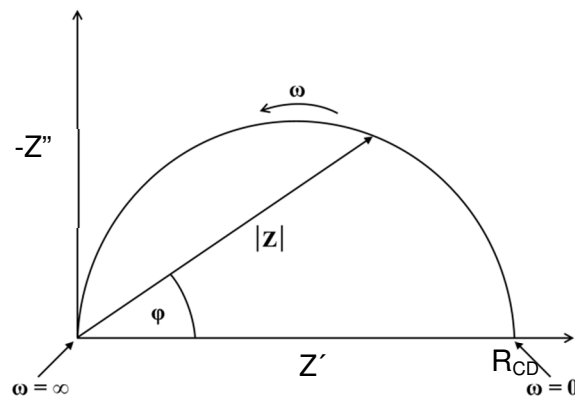


Figura 2.10 a) Gráfico de Nyquist de Impedancia.

2.2.8.1.2 Modelo de circuito equivalente

En base a la respuesta eléctrica del material en función de la frecuencia, es posible proponer un modelo de circuitos eléctricos elaborados con elementos ordinarios de resistencia, R , capacitancia, C , e inductancia, L , que simulen adecuadamente el comportamiento eléctrico del sistema. Aplicar un campo eléctrico al sistema electrodo/compuesto/electrodo puede provocar migración de cargas y/o procesos de polarización, tanto en el material como en la interfase electrodo/muestra. De esta manera la respuesta eléctrica de un material sólido puede modelarse con elementos RC, donde la resistencia, R , se asocia con el transporte de carga, mientras que el capacitor, C , representa la polarización de la carga.

En el caso de un conductor iónico ideal, la respuesta eléctrica corresponde a un circuito equivalente que consiste en una resistencia y un capacitor ambos en paralelo, donde la resistencia (R_m) representa conductividad óhmica del material y la capacitancia (C_m) se asocia a los efectos de polarización dentro del mismo. La respuesta graficada en el plano complejo de impedancia muestra un semicírculo ideal donde el valor de la resistencia del material se obtiene por intersección del semicírculo con el eje real de impedancia, Z' , mientras que la capacitancia C se calcula a partir de la Ecuación 19:

$$\omega_{max} R C_m = 1$$

Ecuación 19

Donde R es el diámetro y ω_{\max} es la frecuencia del punto máximo del semicírculo.

Si la muestra de estudio es cristalina, en el plano complejo de Nyquist aparece solamente un semicírculo. En cambio, para la muestra policristalina aparece un semicírculo adicional a frecuencias más bajas debido al efecto de bloqueo de los iones en las fronteras de grano. En términos de circuitos eléctricos, este proceso se describe por los elementos $R_{fg}C_{fg}$ en paralelo que se representan la resistencia de las fronteras de grano al paso de los iones y la polarización en esta región. La combinación en serie de los elementos RC de material dentro de granos y de fronteras de grano produce el circuito equivalente de tal muestra, como se presenta en la Figura 2.11.

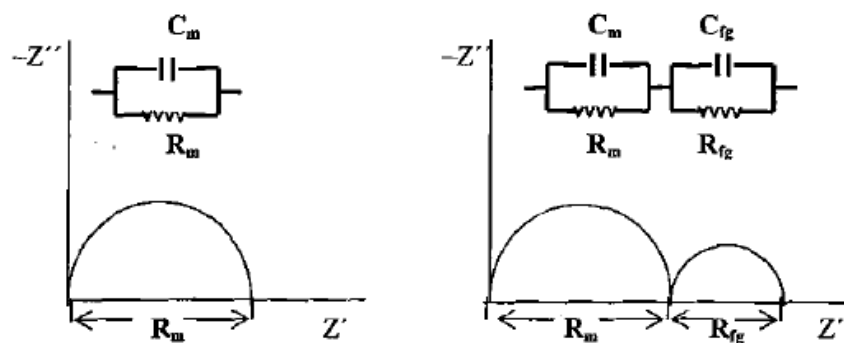


Figura 2.11 a) Espectros a corriente alterna CA para un conductor iónico:
a) sin fronteras de grano
b) con fronteras de grano.

En las mediciones de impedancia, la interfase muestra/electrodo también influye en la respuesta eléctrica del material, la cual depende a su vez del tipo de electrodos que se utilizan en las mediciones (no bloqueantes, bloqueantes y de difusión). En el caso de un sistema conductor iónico/electrodos bloqueantes (sistema de estudio, Ag)

se podría esperar la respuesta eléctrica en el plano de Nyquist en forma de un semicírculo “achataado” con una espiga de ángulo menor a 90° . La aparición de la espiga se espera por el bloqueo de los iones de Li^+ en los electrodos de plata y el “achataamiento” del semicírculo e inclinación de la espiga por la rugosidad de la superficie de las pastillas (muestras); además, se podría predecir un desplazamiento horizontal del semicírculo desde el origen debido a la resistencia interna R del equipo de medición de impedancia [48].

2.2.8.2 Metodología

Los experimentos de impedancia se utilizan para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia de la señal de excitación aplicada.

Las muestras molidas de cada una de las fases sintetizadas se utilizaron para preparar pastillas en una prensa Carver 4350 a una presión de 3 a 4 toneladas, liberando las pastillas después de 40-60 segundos. Estas pastillas se sinterizaron a 400°C , de 2 a 4 horas en un horno eléctrico tubular con una precisión de $\pm 10^\circ\text{C}$. Este proceso tiene el efecto de aumentar la solidez mecánica de la pastilla y mejorar el contacto intergranular. A cada cara de las pastillas se les colocaron electrodos de plata. Las pastillas con los electrodos de plata se calentaron en una estufa a 110°C durante 10 minutos, para eliminar el solvente orgánico.

Se calculó el factor geométrico (FG) para cada pastilla, midiendo el área de la superficie (A) y el espesor (t) con un micrómetro. El factor geométrico está dado por el

espesor (cm) dividido por el área (cm²), $FG = t/A$, (cm⁻¹); donde A es el promedio de las áreas de los dos lados de la pastilla, este factor fue necesario para calcular la conductividad específica de las muestras.

Las mediciones de impedancia AC se hicieron en un intervalo de temperatura de 8 a 160 °C utilizando el analizador de respuesta a la frecuencia, HP4284A (20 Hz- 1 MHz). El intervalo de la frecuencia de análisis fue de 0.02 a 1000 KHz y el voltaje aplicado a través de la muestra fue de 0.2 V. Las pastillas se colocaron en las terminales de una celda de conductividad. Esta celda a su vez se colocó dentro de una manta de calentamiento. La temperatura del bloque se registró con ayuda de un termopar tipo K.

El modelo de circuito equivalente representativo de la respuesta de los materiales se calculó mediante el algoritmo de Boukamp.

NOTA: Todos los residuos derivados de la experimentación fueron dispuestos de acuerdo a la reglamentación de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de los productos de síntesis de las cuatro fases por el método Pechini, su caracterización y evaluación como cátodos en baterías ión-litio.

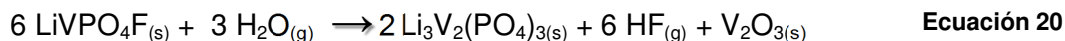
3.1 Síntesis por método Pechini

Mediante la síntesis por el método Pechini se obtuvieron cuatro resinas poliméricas con diferente contenido de aluminio (moles de aluminio=0, 0.02, 0.05, 0.1). La consistencia de las resinas fue similar a la de un gel fresco, éstas presentaron un tono entre azul y verde. Dichas resinas fueron secadas a 100 °C durante dos horas en estufa o mufla. Posteriormente, dichos productos fueron sometidos a tratamientos térmicos de precalcinado a 350 °C (5 h) y calcinado a 600 °C (12 h) en todos los casos,

se obtuvieron las fases de interés $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.1$), dichos materiales presentaron un color negro.

Cabe señalar que para definir las condiciones de calcinación antes mencionadas, se efectuaron diferentes tratamientos térmicos en el intervalo entre 550 y 750 °C, a diferentes períodos de tiempo (8 a 12 horas), utilizando atmósfera inerte de argón. En los difractogramas presentados en la Figura 3.1 se puede apreciar que a una temperatura de calcinación de 550 °C el material no presenta cristalinidad (amorfo); a 650 °C se forma un material cristalino, caracterizado por las reflexiones de la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (JCPDS 01-089-8485) (fase de interés), además de reflexiones correspondientes a una impureza identificada como $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. A partir de 750 °C, se produce la descomposición de la fase de interés y se favorece la formación de un óxido de vanadio no estequiométrico.

Wang, J., *et al.* [49], reportan que el compuesto $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ se descompone por efecto de la temperatura, según la Ecuación 20. Cuando dicho compuesto se calcina por encima de 700 °C se produce la volatilización del $\text{HF}_{(g)}$ en presencia de humedad. Se infiere que este mismo comportamiento se presentó en nuestro caso, se produjo una pérdida de flúor en el compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cuando la muestra fue calcinada a partir de 650 °C, lo cual causó la formación de la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ en el producto final.



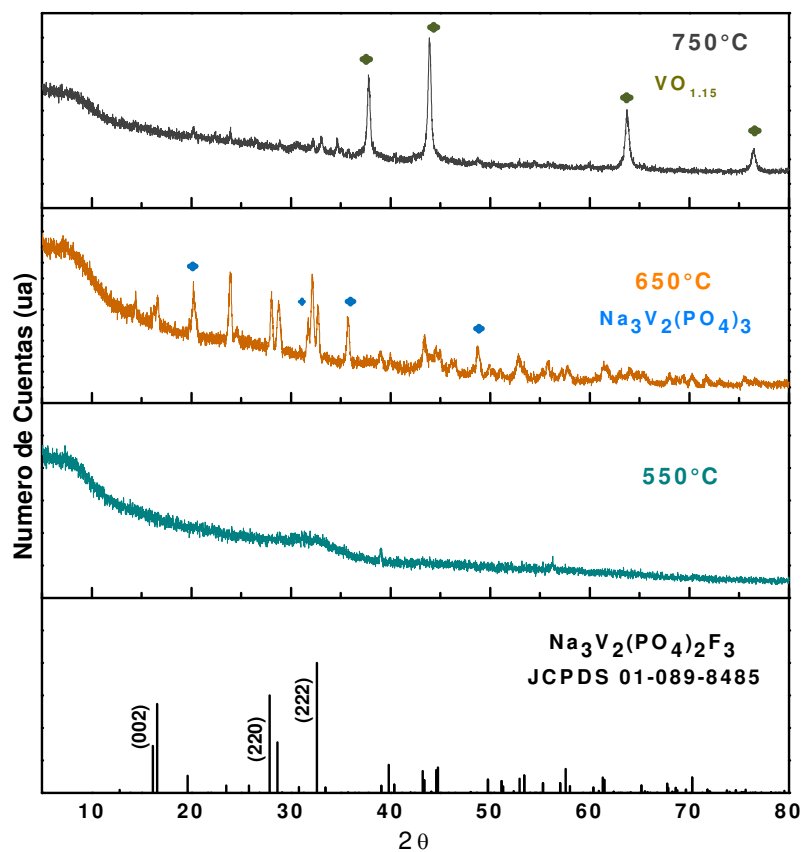


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de calcinadas en un intervalo de 550 a 750 °C para la obtención de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TGA-DTA)

3.2.1.1 Resina precursora de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

En la Figura 3.2 se muestra el termograma obtenido por los análisis térmico gravimétrico y diferencial para la resina precursora producto de la síntesis del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ por el método Pechini. Se puede observar la presencia de un pico endotérmico a $\sim 100^\circ\text{C}$ debido a la eliminación de humedad (H_2O) o material volátil, lo cual genera una pérdida de aproximadamente 6 % en peso. Posteriormente se presentan dos eventos endotérmicos entre $200\text{-}500^\circ\text{C}$ y 564°C con una pérdida en peso de 21.96 y 1.44 % respectivamente. La primera señal se asocia a la descomposición del NH_4VO_3 con desprendimiento de amoníaco, en este mismo intervalo de temperatura se realiza la descomposición de la estructura orgánica de la resina o citrato metálico liberando monóxido de carbono y agua. El pico endotérmico a 564°C se asocia a la reducción de V (V) a V (III). A partir de 750°C , se presenta la volatilización del P_2O_5 obtenido como producto de la descomposición del fosfato. Después de 800°C , hay una pérdida de masa que puede ser atribuida a una reacción lateral de descomposición.

La Tabla 3.1 presenta las pérdidas de peso promedio asociadas a los eventos térmicos en la resina precursora del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Tabla 3.1. Eventos térmicos de la resina precursora del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Señal	Evento	Rango de temperatura (°C)	Reacciones	% de pérdida
A	Endo	>100 °C	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \uparrow$	6
B	Endo	200-500 °C	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) \uparrow + \text{V}_2\text{O}_5(\text{g})$ citrato metálico $\rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} \uparrow + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \uparrow$	22
C	Endo	564 °C	$\text{V}_2\text{O}_5 (\text{V}) + \text{C} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 (\text{III}) + \text{CO}_{(\text{g})} \uparrow$	1.4
D, E	Endo	> 750 °C	descomposición de fosfato $\text{P}_2\text{O}_5(\text{g}) \uparrow$, reacción lateral de descomposición	5

Los resultados obtenidos de la caracterización térmica de la resina polimérica concuerdan con lo reportado por Du, K., *et al.* [50] para la descomposición del precursor de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, el cual fue sintetizado por reacción en estado sólido y reducción carbotérmica ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Glucosa}$): 100-200 °C evaporación de agua y desprendimiento de amoníaco, 300-400 °C descomposición de la glucosa, entre 500-600 °C la reducción del V (V) a V (III) y entre 600-700 °C la formación de la fase de interés.

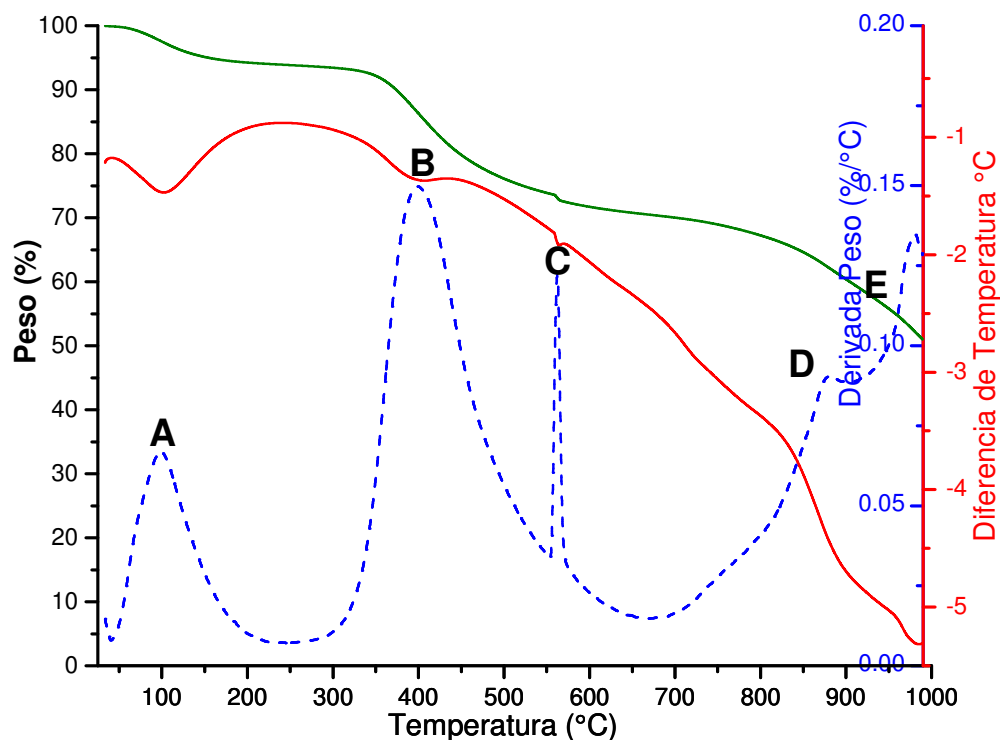


Figura 3.2 Termograma TGA-DTA obtenido en un rango de temperatura de 25 a 900 °C a 10 °Cmin⁻¹ en atmósfera de nitrógeno para la resina precursora producto de la síntesis del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ por el método Pechini. A: $\text{H}_2\text{O}(\text{g})\uparrow$ y material volátil ~100 °C, B: descomposición del NH_4VO_3 y de la estructura orgánica de la resina o citrato metálico, C: reducción de V (V) a V (III) y D,E: descomposición del fosfato y reacción lateral de descomposición.

3.2.1.2 Contenido de carbono

Mediante el análisis termogravimétrico de cada uno de los productos de reacción se determinó el porcentaje en peso (% peso) de carbono residual. El análisis fue llevado a cabo en atmósfera de aire para reaccionar con el carbono presente y de esta manera determinar su contenido en los productos de reacción, como pérdida en peso, en el intervalo de temperatura entre 400 y 600 °C [50].

En la Figura 3.3 y en la Tabla 3.2 se muestran los resultados de los análisis termogravimétricos, de los cuales se infiere que las muestras contienen en promedio un 8.6 % en peso de Carbono. La primer pérdida de peso a ~ 100 °C se asocia a eliminación de humedad (H_2O), la segunda entre 200-500 °C se asocia a la pérdida de carbono residual en el material en forma de CO_2 . Cuando una muestra se incinera en atmósfera de aire a 550-600 °C se elimina el contenido de material orgánico como CO_2 . En el caso particular del $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ preparado por Barker, J., *et al.* [32] el contenido de carbono en el material no fue reportado. Sin embargo, mediante el método sol gel se sintetizó este mismo material con un contenido de carbono del 8.5 % en peso, y con una conductividad de 1×10^{-3} S/cm [33]. En el caso del $Na_3V_2(PO_4)_3$ preparado por el método de estado sólido-reducción carbotérmica (Barker, J., *et al.*) se obtuvo un contenido de carbono del 1.8 % en peso [50].

El desempeño de un material catódico, frecuentemente es limitado por su conductividad eléctrica y por la lenta difusión de los iones litio por la interfaz de sus formas oxidada y reducida lo cual se refleja en una baja capacidad específica a corrientes altas. Se ha demostrado que la adición de carbón como material conductor electrónico beneficia la capacidad específica de un material al favorecer la eficiencia del transporte de electrones. Por ello, se ha estudiado la adición de carbono (19 % en peso) al $LiFePO_4$ con el fin de mejorar su conductividad, lo que resulta en un incremento de dos órdenes de magnitud, de 10^{-9} S/cm ($LiFePO_4$) a 8×10^{-7} S/cm ($LiFePO_4/C$). La explicación a este efecto es que el carbono asegura el contacto eléctrico y la conectividad entre las partículas [51].

Tabla 3.2. Contenido de carbono en % en peso en las muestras $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x=0,0.02,0.05$ y 0.1 .

	% de Carbono
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	9.8
$\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	8.92
$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	8.04
$\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	7.78

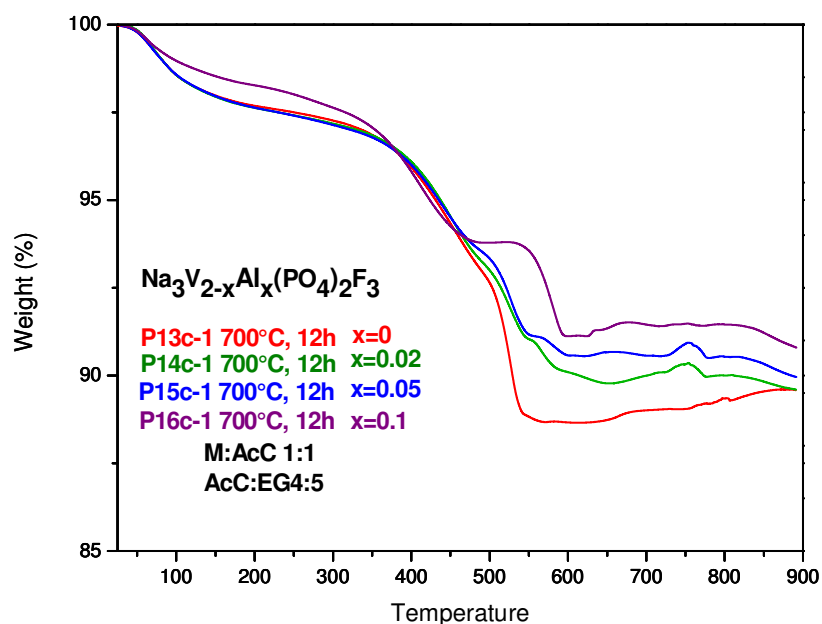


Figura 3.3 Análisis termogravimétrico obtenido en un rango de temperatura de 25 a 900 °C a 10 °Cmin⁻¹ en atmósfera de aire para determinar el contenido de carbono presente en las muestras $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x=0,0.02,0.05$ y 0.1 .

3.2.2 Difracción de Rayos X de polvos

En la Figura 3.4 se presentan los patrones de difracción de los productos de la síntesis de las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x=0, 0.02, 0.05, 0.1$ mediante el método Pechini. Estos difractogramas fueron analizados utilizando el programa Difracc.Eva V3.0, evidenciando que los materiales presentan reflexiones que coinciden con la fase

cristalina $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ con estructura tetragonal reportada en la tarjeta JPCDS 01-089-8485. En dichos difractogramas no se observa la presencia de trazas de carbono (cristalino), lo que implica que el carbono residual en el material se encuentra en estado amorfo.

Por simple inspección de la Figura 3.4, no se observa un cambio sustancial en los difractogramas de los materiales con sustitución de aluminio en comparación con el del material sin dopar o sustituir. Una ampliación de los difractogramas se muestra en la Figura 3.5 donde se observa el desplazamiento de la reflexión correspondiente al plano (002) hacia valores de 2θ mayores conforme se incrementó el dopaje o sustitución con Al. Dicho desplazamiento se asocia a una modificación de la red cristalina como consecuencia del tamaño del ión.

Las condiciones de reacción para la obtención de las fases antes mencionadas corresponden a las reportadas en la sección de materiales y métodos: *paso 1*, precalcinado a 350 °C durante 5 horas en atmósfera de nitrógeno, *paso 2*, calcinado a 600 °C, durante 12 horas, en atmósfera de argón. En ambos casos a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

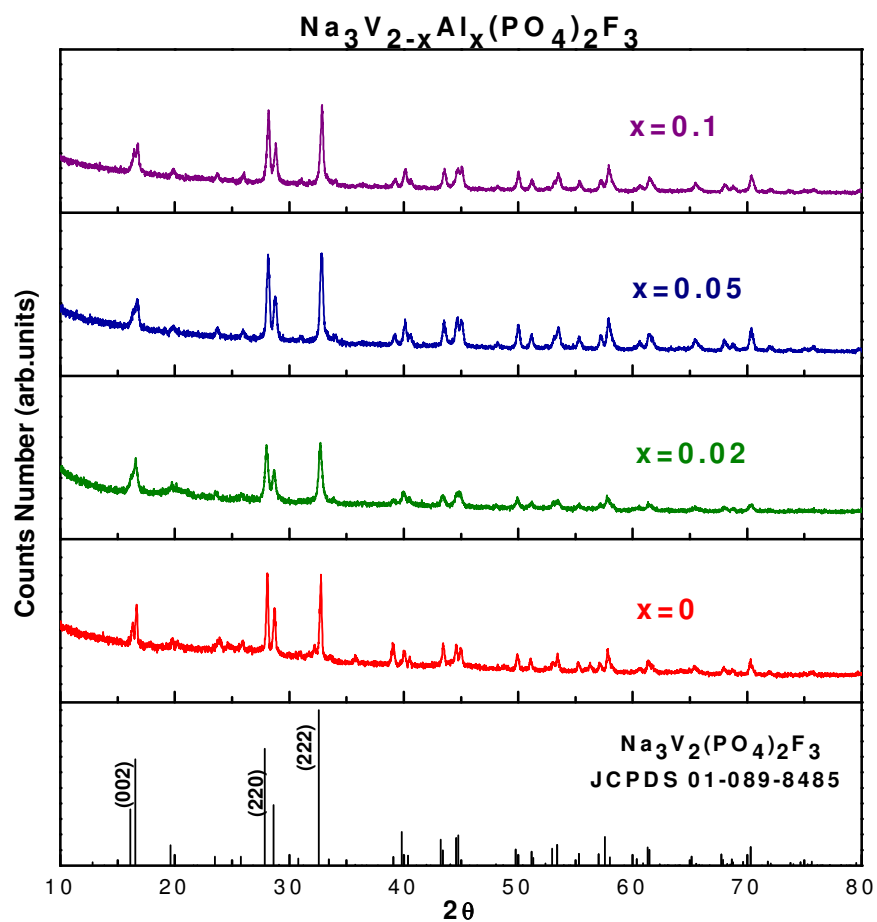


Figura 3.4 Difractogramas de las muestras tratadas térmicamente a 600 °C, 12 h, a 10 °C/min en atmósfera de argón. Se obtuvieron las fases: $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x=0, 0.02, 0.05$ y 0.1 .

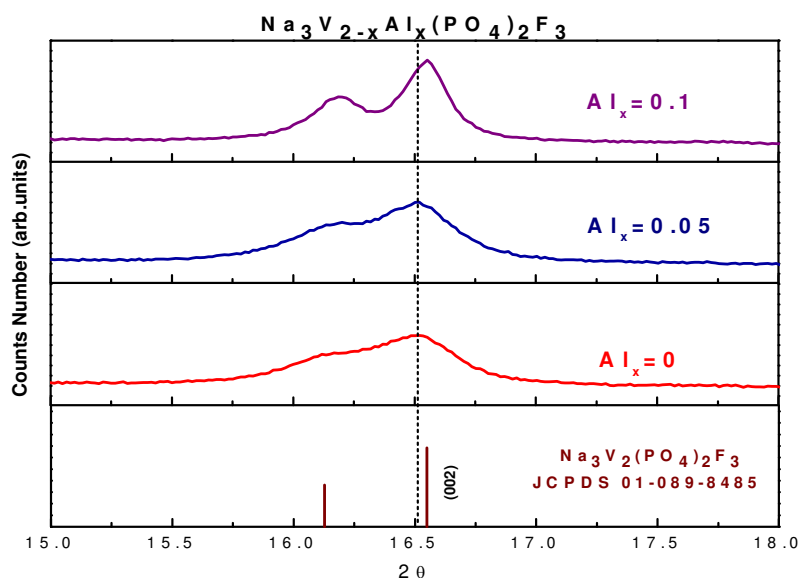


Figura 3.5 Ampliación de la zona de difracción de rayos X de las fases: $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x=0, 0.05$ y 0.1 , donde se observa el desplazamiento de la reflexión correspondiente al plano (002)

3.2.2.1 Tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer

Se estimó mediante la ecuación Scherrer (Ecuación 7) el tamaño de cristalito de los materiales sintetizados. En la Tabla 3.3 se presentan los tamaños de cristalito de las muestras calcinadas a 600 °C en atmósfera de Ar y los ángulos 2θ observados. Los tamaños de cristalito de los productos obtenidos se encuentran en el intervalo de 17 a 30 nm.

Tabla 3.3. Tamaños de cristalito de los productos calcinados a 600 °C en atmósfera de Ar, estimados mediante la ecuación de Scherrer.

Producto	Angulo 2θ	Tamaño de cristalito (nm)
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	16.38	17.57
$\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	16.38	16.48
$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	16.39	33.23
$\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	16.39	27.55

3.2.2.2 Refinamiento de parámetros de red mediante el método Rietveld

Para investigar la influencia del dopaje de aluminio en la estructura, se llevó a cabo el refinamiento Rietveld para dos composiciones $x(\text{Al})=0.0$ y 0.05 . Los parámetros para el refinamiento de los compuestos $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ fueron: $R_{wp}=7.41$ y 8.12 , respectivamente. La calidad del ajuste alcanzado entre el perfil de intensidad observado y calculado en nuestro refinamiento fue evaluado mediante el factor R_{wp} (residuo del patrón pesado). El criterio es sencillo; cuanto menor sea este valor mejor será el ajuste de nuestro modelo teórico a los resultados experimentales. Un refinamiento se considera aceptable cuando definen valores de R_{wp} menores a 10. Es apreciable que los refinamientos en base a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ sin dopaje presenta un valor de R_{wp} ligeramente menor en comparación a la misma especie dopada con aluminio. Esto revela que la especie sin dopar presenta una proximidad mayor del peso de la estructura cristalina deseada [42].

Estudios previos han demostrado que al dopar una estructura hay un cambio en sus parámetros de celda dependiendo de la diferencia entre los radios iónicos del sustituyente y el elemento sustituido. Si el radio iónico del sustituyente es menor que el

del elemento sustituido hay un efecto de disminución de los parámetros de red [20, 52-56]. Caso contrario sucede cuando el sustituyente tiene un radio iónico mayor [57, 58].

Los parámetros de red calculados para las composiciones $x(\text{Al})=0.0$ y 0.05 se enlistan en la Tabla 3.4. El dopaje con aluminio no cambió la estructura del material anfitrión, sin embargo modificó los parámetros de red. Al comparar la muestra pura o libre de aluminio y la muestra con 0.05 moles de aluminio, se observa que hay una disminución del 0.03% en uno de los parámetros de red, el eje c , sin modificar los parámetros a y b . La razón por la cual disminuye este parámetro de red, es la diferencia de los radios iónicos del Al^{3+} (0.0535 nm) y V^{3+} (0.064 nm). La sustitución de V^{3+} por Al^{3+} resulta en la disminución del volumen de celda unitaria. La modificación del parámetro de red c , también se corrobora por el desplazamiento de la reflexión del plano (002) hacia un valor de 2θ mayor, es decir, la contracción de la celda involucra una distancia interplanar menor.

En la Figura 3.6 y Figura 3.7 se presentan las estructuras y los patrones de difracción experimentales y calculados a partir del refinamiento Rietveld, así como la diferencia entre el refinamiento de estos datos y los valores experimentales.

Tabla 3.4. Parámetros de red calculados mediante el método Rietveld.

Muestra	$x\text{Al}$	$a=b$ (Å)	c (Å)	$\alpha \beta \gamma$ (°)	Volumen (Å ³)
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	0.00	9.047	10.749	90	879.791
$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	0.05	9.047	10.746	90	879.543

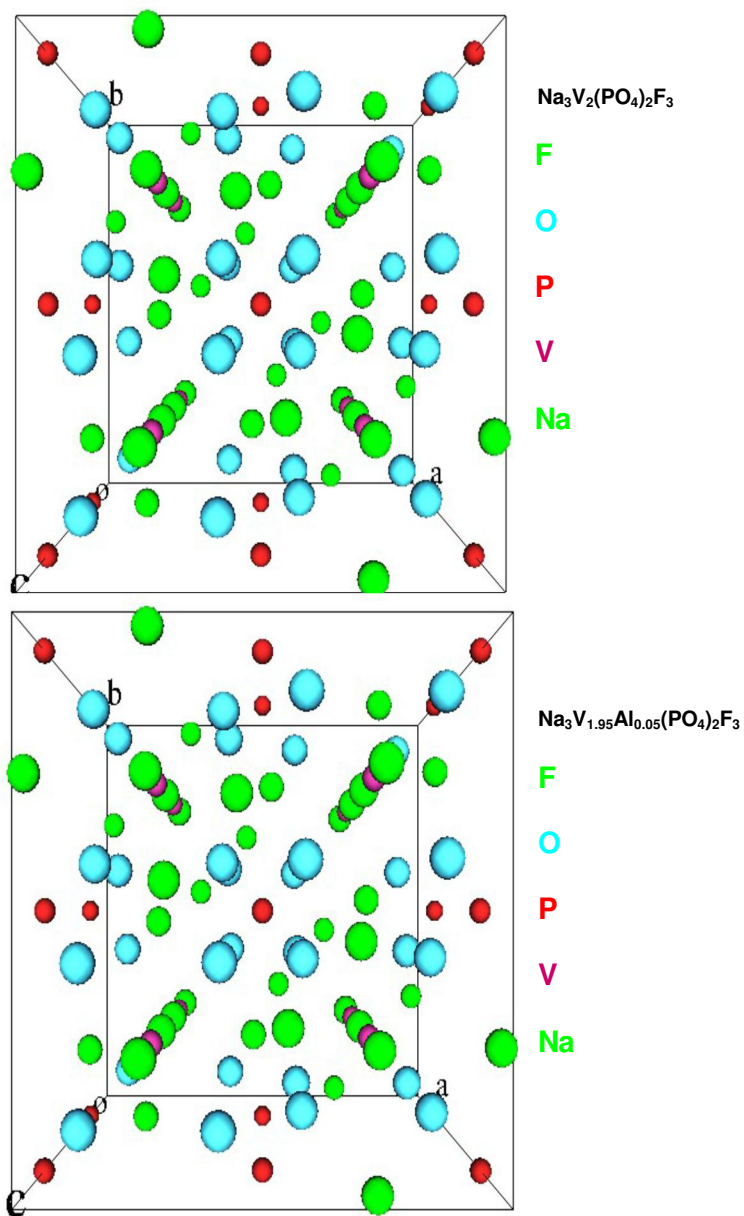


Figura 3.6 Estructuras de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ obtenidas mediante refinamiento Rietveld.

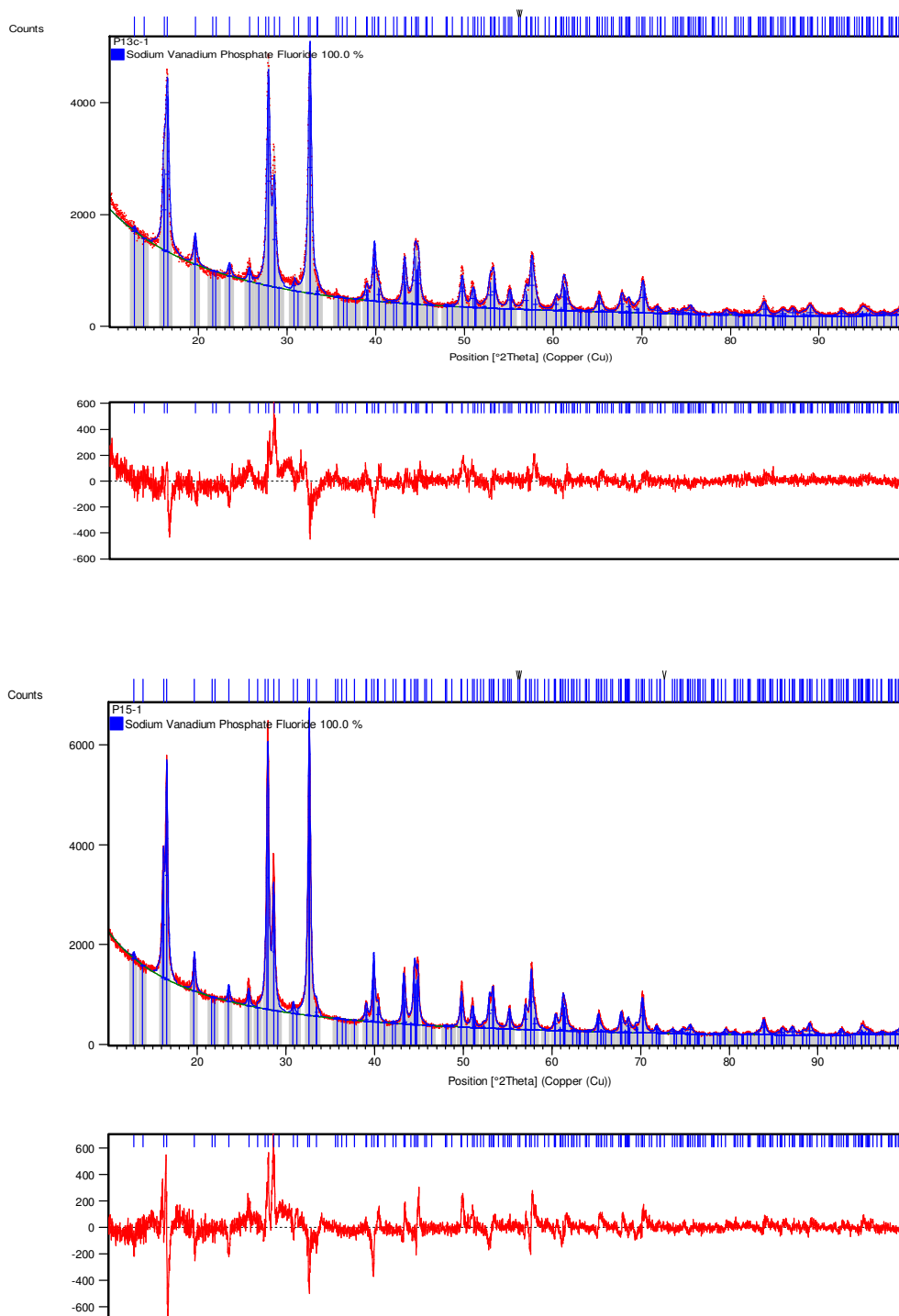


Figura 3.7 Patrones de difracción: experimental (rojo), calculado mediante Rietveld (azul) y la diferencia entre ellos de las fases $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

3.2.3 Espectroscopía Infrarroja

La formación de los materiales también fue confirmada mediante análisis FT-IR, los resultados se muestran en la Figura 3.8. La vibración del enlace $V^{3+}-O^{2-}$ en los grupos octaédricos VO_6 fue detectado a 629 y 979 cm^{-1} . La presencia del enlace P-O de los grupos tetraédricos PO_4 fue confirmado por las señales a 575 y 1040 cm^{-1} [59].

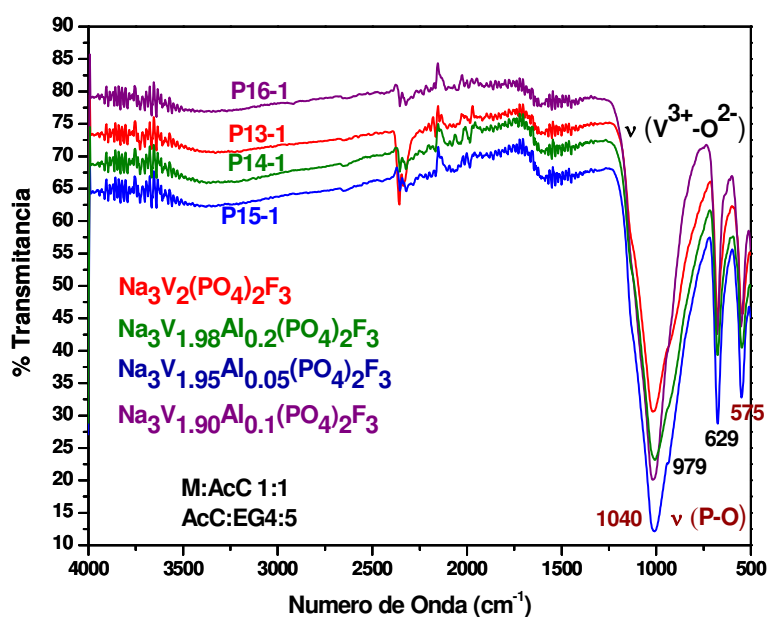


Figura 3.8 Espectro de infrarrojo obtenido para las muestras calcinadas a 600 °C durante 12 h: $Na_3V_{2-x}Al_x(PO_4)_2F_3$, $x=0, 0.02, 0.05$ y 0.1 .

Esta técnica también nos permitió corroborar la ausencia de los grupos funcionales característicos del citrato metálico formado durante el proceso de formación de la resina polimérica: O-H en dímeros de grupos hidroxilos enlazados intermolecularmente, O-H en dímeros de ácidos carboxílicos enlazados por puente de hidrogeno, C-H en grupos CH₂ y CH₃, el C=O en dímeros de ácidos carboxílicos alifáticos saturados y COO⁻ [59].

3.2.4 Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-OES)

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados del análisis cuantitativo de aluminio en los productos de reacción.

Tabla 3.5. Contenido de aluminio en % en peso en las muestras Na₃V₂(PO₄)₂F₃ x=0,0.02,0.05 y 0.1.

	% de Aluminio ICP	% de Aluminio teórico
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	0	0
Na ₃ V _{1.98} Al _{0.02} (PO ₄) ₂ F ₃	0.14	0.13
Na ₃ V _{1.95} Al _{0.05} (PO ₄) ₂ F ₃	0.35	0.32
Na ₃ V _{1.90} Al _{0.1} (PO ₄) ₂ F ₃	0.66	0.65

Como se puede observar los valores obtenidos del contenido de aluminio, son cercanos a los valores teóricos esperados, con esto se confirma la presencia del aluminio en las muestras en estudio.

Para el análisis de aluminio se utilizó cierta cantidad de muestra (aproximadamente 0.4 g), a partir de este valor se obtuvieron los valores teóricos

esperados. Por ejemplo para la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (Fase X) se utilizó 0.364 g, el valor teórico del contenido de aluminio se obtuvo de la siguiente manera:

$$0.364g \text{ Fase X} = \frac{1 \text{ mol X}}{417.34 \text{ g/mol}} \frac{0.02 \text{ moles Al}}{1 \text{ mol X}} \frac{27 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ Al}}{1 \text{ mol Al}} \\ = 4.77 \times 10^{-4} \text{ g de Al en } 0.4 \text{ g de Fase X}$$

$$\% \text{ de Al} = \frac{4.77 \times 10^{-4} \text{ g de Al}}{0.364 \text{ g de muestra}} 100 = 0.13 \% \text{ de Al en } 0.364 \text{ g de Fase X}$$

3.2.5 Análisis textural, método BET

El área superficial específica y la distribución de tamaño de poro fueron calculadas por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el método BJH, a través de la medición de adsorción-desorción de nitrógeno. Las áreas superficiales específicas de los materiales sintetizados se presentan en la Tabla 3.6, el área superficial promedio fue de $30 \text{ m}^2/\text{g}$, y el tamaño de poro se encuentra entre 18-30 nm. Con base en los resultados obtenidos podemos inferir que el método Pechini permite preparar materiales con altas áreas superficiales y porosidad, lo cual es requerido para los materiales catódicos. La alta área superficial favorece la impregnación o contacto del electrolito con el cátodo, por lo tanto se mejora el acceso de los iones litio al seno del material activo [60-62].

Es importante aclarar que no es posible realizar una comparación debido a que no se cuenta con una referencia en cuanto al área superficial, dado que los grupos de investigación que han sintetizado el $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ como son: Barker, J., *et al.* [32] y Jiang, T., *et al.* [33] no reportan el área superficial de dicho material. En el caso de los materiales catódicos preparados mediante sol gel, como es el $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, se obtuvieron partículas de 10 micras y áreas superficiales de $1.47 \text{ m}^2/\text{g}$ [63]. Este mismo material preparado por reacción en estado sólido presentó un tamaño de 30 micras y $1.07 \text{ m}^2/\text{g}$. Cabe mencionar que mediante reacción en estado sólido también se han sintetizado materiales con alta área superficial, ejemplo de esto es el LiFePO_4 con un área de $22 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de poro de 1.8 nm [64].

En la Figura 3.9 se presentan las isotermas de adsorción-desorción, las cuales corresponden a la combinación de las Isotermas tipos III y IV. Hay un notable efecto de histéresis entre la isoterma de adsorción y desorción, lo cual indica la existencia de poros acumulados. Mediante el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), se obtuvo la distribución de tamaños de poro, la mayoría de éstos caen en la región de macroporos (> 50 nm) y mesoporos (2-50 nm) y en menor proporción se encuentran los microporos (2nm). La generación de poros se asocia al proceso de preparación, causados por el desprendimiento de los gases durante la descomposición de la resina polimérica [65].

Tabla 3.6. Áreas superficiales de las muestras sintetizadas $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x=0,0.02,0.05$ y 0.1 .

	Área superficial (m^2/g)	Tamaño de poro
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	30.92	18nm
$\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	23.06	20nm
$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	34.41	18nm
$\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	23.74	30nm

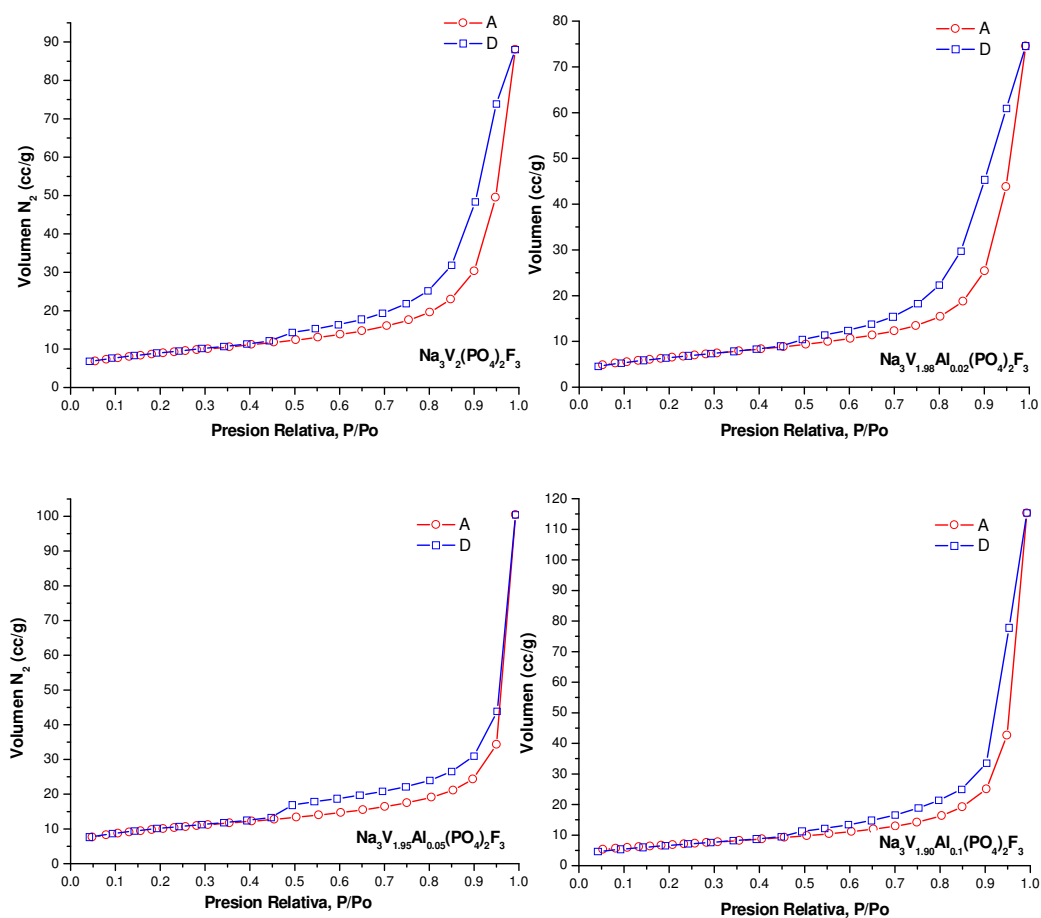


Figura 3.9 Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para las cuatro fases estudiadas.

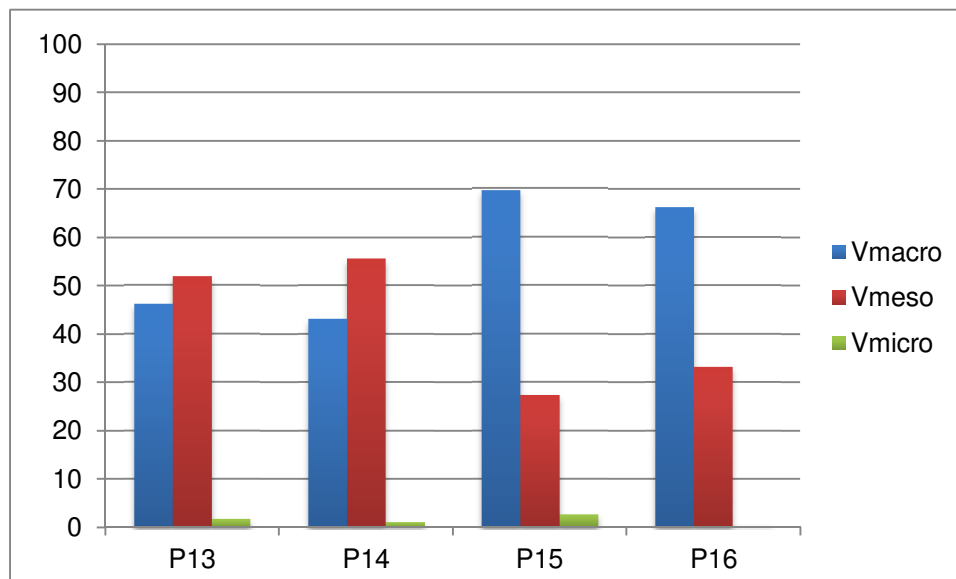


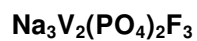
Figura 3.10 Distribución de tamaño de poro de las cuatro fases estudiadas.

3.2.6 Microscopía Electrónica de Barrido

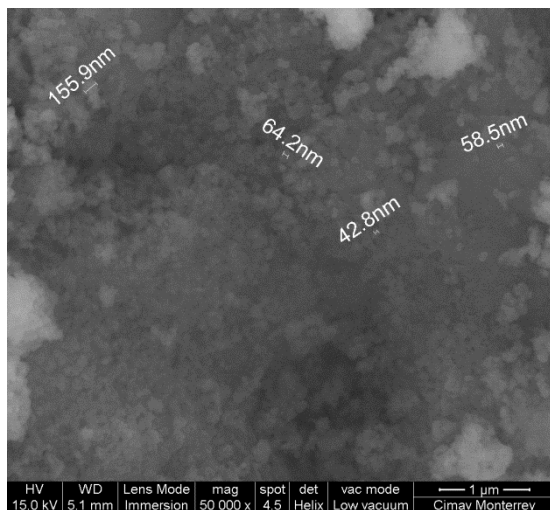
La morfología de los compuestos sintetizados $Na_3V_{2-x}Al_x(PO_4)_2F_3$, $x=0,0.02,0.05$ y 0.1 se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido. De la Figura 3.11 a la Figura 3.14 se presentan las micrografías de SEM para los materiales mencionados. Se puede observar que en todos los casos la microestructura del material está constituida por partículas granulares de forma subredondeada con tamaños menores a 100 nm las cuales forman agregados o cúmulos de mayor tamaño. El tamaño promedio de partícula es de 55 nm, es decir, el material obtenido se encuentra dentro de la escala nanométrica.

Al adicionar aluminio (como dopante) no se apreció un efecto o cambio significativo en la morfología y tamaño de la partícula. Es bien sabido que los materiales electródicos de tamaño nanométrico presentan alta área superficial y producen vías cortas de difusión del ion Li^+ al seno del electrodo, resultando en la mejora de la cinética de intercalación [66].

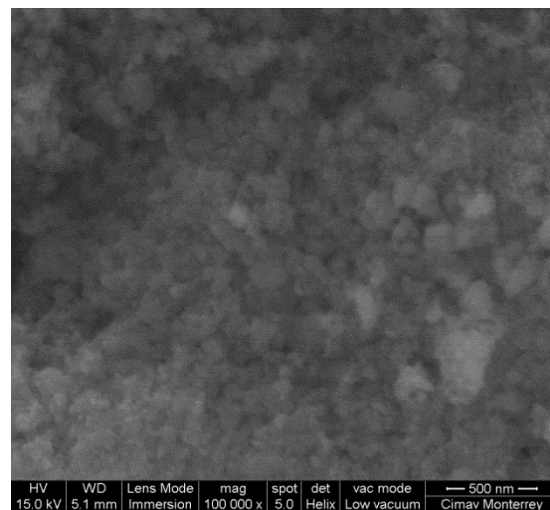
El análisis químico realizado mediante EDXS corroboró la presencia de los elementos característicos de las fases sintetizadas: carbono, sodio, vanadio, fósforo, oxígeno, flúor y aluminio en el caso de las muestras dopadas. Dada la naturaleza de la técnica, los porcentajes en peso obtenidos para cada uno de los elementos son semicuantitativos, sin embargo, son muy próximos a los valores teóricos esperados. En la mayoría de los espectros de EDXS se identifica la presencia de una señal de muy baja intensidad a 1.74 keV, la cual corresponde a la línea $K\alpha$ del silicio. La presencia de este elemento es atribuida al polvo (suciedad) impregnado durante la preparación de la muestra para su observación por SEM.



a)



b)



Element	Weight%	Atomic%
C K	6.38	11.36
O K	28.00	37.43
F K	17.98	20.24
Na K	14.54	13.52
P K	13.12	9.06
V K	19.98	8.39
Totals	100.00	

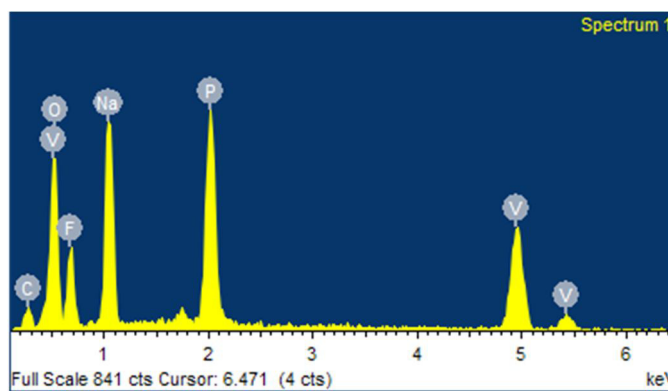
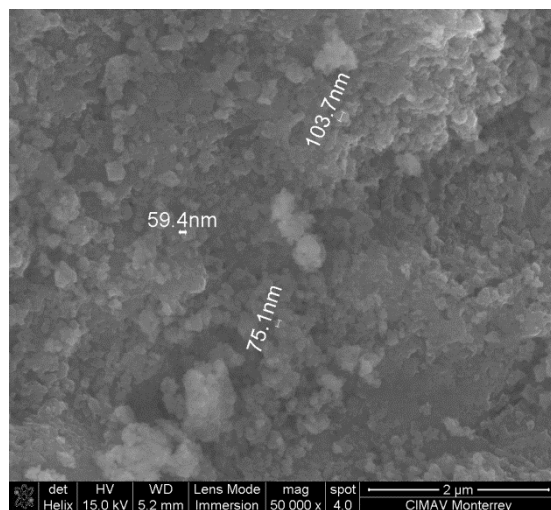


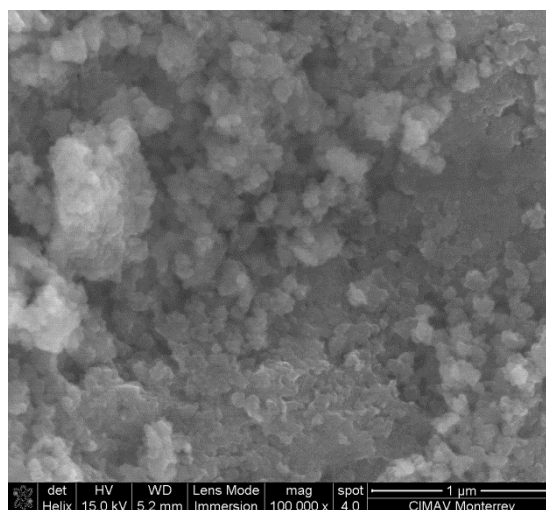
Figura 3.11 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x y análisis químico por EDXS de la muestra sintetizada a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.



a)



b)



Element	Weight%	Atomic%
C K	8.17	14.28
O K	29.36	38.52
F K	15.75	17.40
Na K	13.71	12.52
Al K	0.11	0.09
P K	13.69	9.28
V K	19.21	7.91
Totals	100.00	

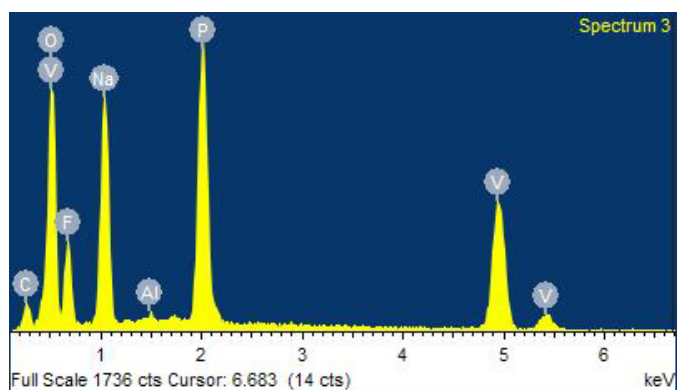
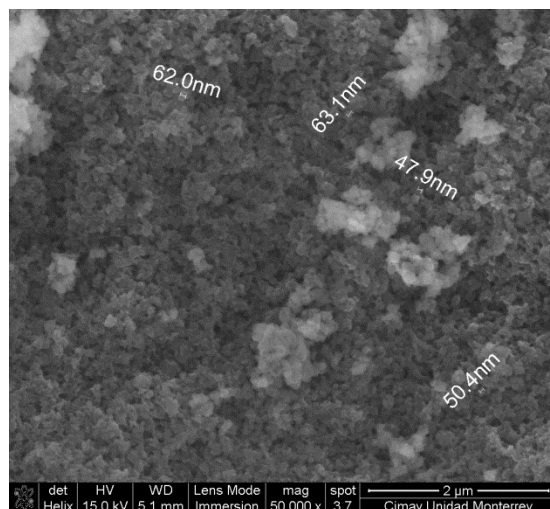


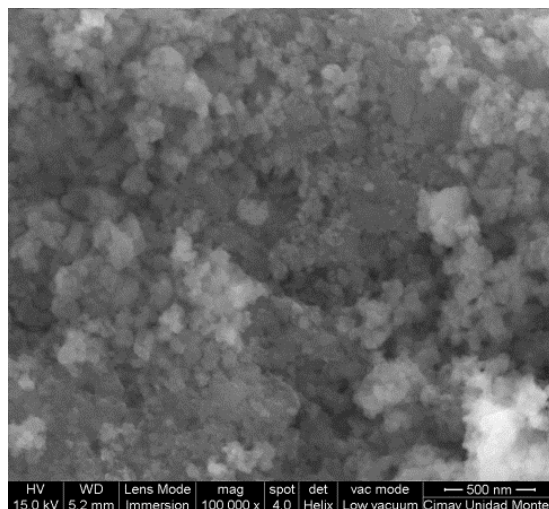
Figura 3.12 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x y análisis químico por EDXS de la muestra sintetizada a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.



a)



b)



Element	Weight%	Atomic%
C K	7.07	11.22
F K	17.51	17.58
Na K	11.09	9.20
Al K	0.23	0.16
P K	9.07	5.59
V K	11.44	4.28
O	43.59	51.96
Totals	100.00	

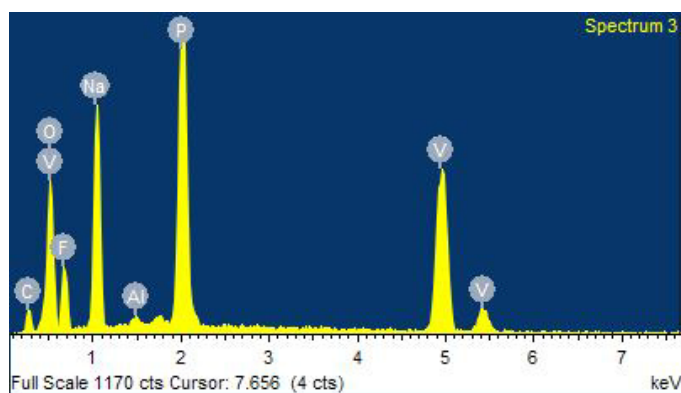
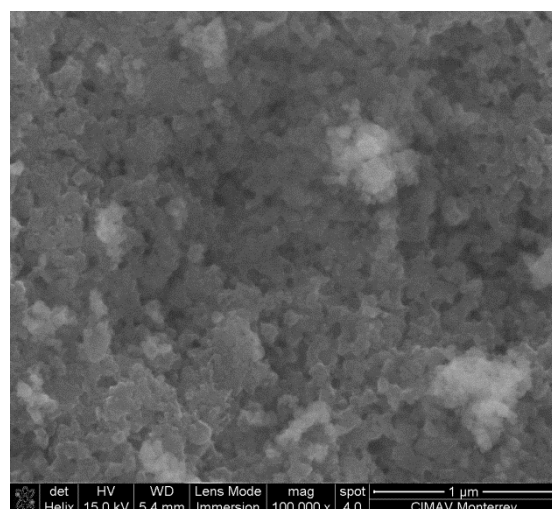
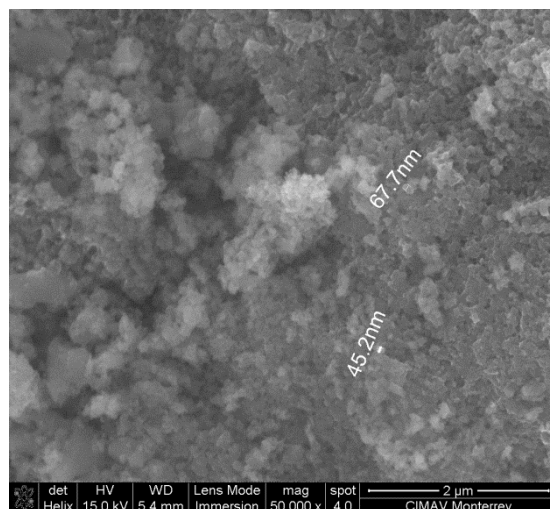


Figura 3.13 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x y análisis químico por EDXS de la muestra sintetizada a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.



a)

b)



Element	Weight%	Atomic%
C K	3.99	7.69
O K	26.27	37.99
F K	15.72	19.14
Na K	11.69	11.77
Al K	0.55	0.47
P K	13.51	10.10
V K	28.27	12.84
Totals	100.00	

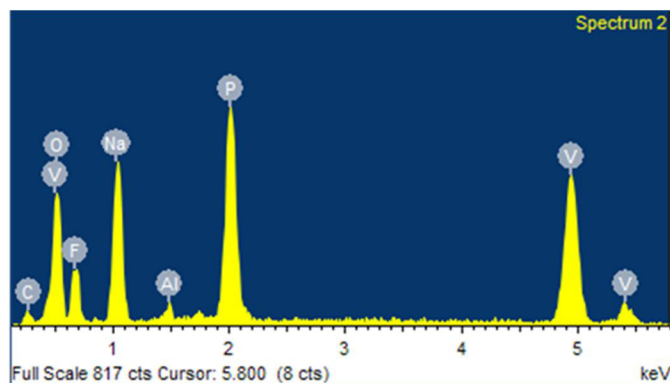


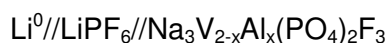
Figura 3.14 Micrografías de SEM a: a) 50,000x, b) 100,000x y análisis químico por EDXS de la muestra sintetizada a 600 °C durante 12 h: $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

3.2.7 Pruebas electroquímicas: ciclos carga-descarga

Se ensamblaron baterías tipo botón utilizando como cátodos las cuatro fases sintetizadas ($\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x = 0, 0.02, 0.05$ y 0.1) y como ánodos litio metálico.

Con el fin de evaluar la capacidad específica de los cátodos, las baterías fueron sometidas a experimentos galvanostáticos (corriente constante, 5 ciclos), con una ventana de potencial de 3.0-4.6 V a una tasa de carga/descarga de 0.05C (corriente de 10 mA/g); es decir, C/20. Se utilizó esta ventana de potencial con la finalidad de desintercalar/intercalar 2 iones (Na^+ y/o Li^+) dado que la desintercalación del tercer ion Na^+ induce la degradación irreversible de la estructura [32]. Es por esto que se considerará como capacidad específica teórica 128.31 mAh/g en lugar de 192 mAh/g correspondiente a la desintercalación/intercalación de los tres iones Na^+ y/o Li^+ .

La conformación de la celda electroquímica es la que se muestra en la Ecuación 21:



Ecuación 21

En la Figura 3.15 se presenta la variación del potencial que experimenta la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ en relación al estado de carga/descarga en función del tiempo. Con los datos generados a partir de este experimento y las ecuaciones mostradas en los

apartados 6.4 y 6.5 del apéndice se calculó la capacidad específica del material en función del número de ciclos.

La Figura 3.16 y Figura 3.17 presentan la gráfica de voltaje vs capacidad específica del cátodo $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y de voltaje (V) vs composición (x), respectivamente. En la primera gráfica se observa que la capacidad específica práctica obtenida para este compuesto es de 128 mAh/g a un voltaje de celda promedio de 4.0 V vs Li. El primer ciclo de carga/descarga (desinserción/reinserción) se presenta en línea roja, la carga inicial alcanza los 128 mAh/g, lo cual indica que se desintercalaron solo 1.9 iones Li^+ , esto representa el 99.8 % de la capacidad específica teórica (128.31 mA/g para la desintercalación/intercalación de 2 iones Li^+). Y en la descarga inicial solo se intercalan 1.1 iones Li^+ lo que trae como resultado que el material entregue únicamente 76 mAh/g, esto se traduce en una eficiencia coulombica inicial del 60% con respecto a la capacidad específica teórica. Entre el segundo y cuarto ciclo (Figura 3.18) se alcanza una capacidad de descarga promedio de 100 mAh/g, lo que corresponde a la intercalación de 1.5 iones Li^+ . Esto nos indica que partir del segundo ciclo se logra un incremento en la capacidad de descarga como consecuencia de la mayor cantidad de iones Li^+ intercalados en la estructura. En el quinto ciclo, la carga final fue de 128 mAh/g y la descarga de 63 mAh/g, lo que representa una eficiencia coulombica del 49%. El decremento en la capacidad de descarga en el ciclo final es resultado de la disminución de la cantidad de iones Li^+ intercalados (0.9 iones Li^+).

Barker, J., *et al.* [31, 32] reportaron por primera vez la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ con una impureza del 2% en peso de la fase Na_3VF_6 . Esta fue preparada en dos pasos mediante el método de estado sólido con reducción carbotérmica (CTR) (600-800 °C,

8h). Los experimentos de ciclado de carga/descarga a una tasa de 0.05C (C/20) evidenciaron que este material presenta una capacidad específica práctica de 120 mAh/g a un voltaje de celda promedio de 4.1 V vs Li.

La fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ sintetizada mediante el método Pechini (128 mAh/g) mostró un incremento del 7% de la capacidad específica práctica con respecto a la reportada por Barker, J., *et al.* [31, 32] para este mismo material preparado por el método CTR (120 mAh/g). Este hecho se atribuye a la influencia del método de preparación, el método Pechini permite una mejor integración de los reactivos y por consecuencia genera un material altamente homogéneo y con mayor pureza en comparación al preparado por el método CTR. Tal como se muestra en la Figura 3.4 del difractograma para la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Por otra parte, dos grupos de investigación han preparado la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ por dos diferentes métodos, los cuales incluyen: reducción carbotérmica (CTR) [34, 35], y sol gel [33]. Para los materiales preparados por CTR se obtuvieron capacidades específicas de: a) 130 mAh/g a una tasa de carga/descarga de 0.1C y un voltaje de 3.7 V y b) 147 mAh/g a una tasa de carga/descarga de 0.09C y un voltaje de 4 V. El aumento de la capacidad específica de este último material se atribuye al mayor contenido de carbono, 9.2% en peso, con respecto a las fases sintetizadas en este trabajo, 8.6% en peso. El carbono residual presente en el material (9.2 % en peso) forma un recubrimiento sobre las partículas el cual mide 25 a 32 nm, esto beneficia la conductividad electrónica del material, ya que provee un buen contacto electrónico entre las partículas además que suprime el crecimiento de estas (0.5-1 micra) [35]. En el caso de la preparación por el método sol gel, el material obtenido mostró una

capacidad específica de 127 mAh/g a una tasa de carga/descarga de C/10, y un potencial entre 3.0 y 4.5 V. El contenido de carbono residual fue del 8.5 % en peso y un tamaño de partícula de 20 nm [33]. Dada la similitud en la técnica de preparación, los resultados obtenidos en este proyecto (método Pechini) se asemejan a los obtenidos para el mismo material sintetizado por el método sol gel [33].

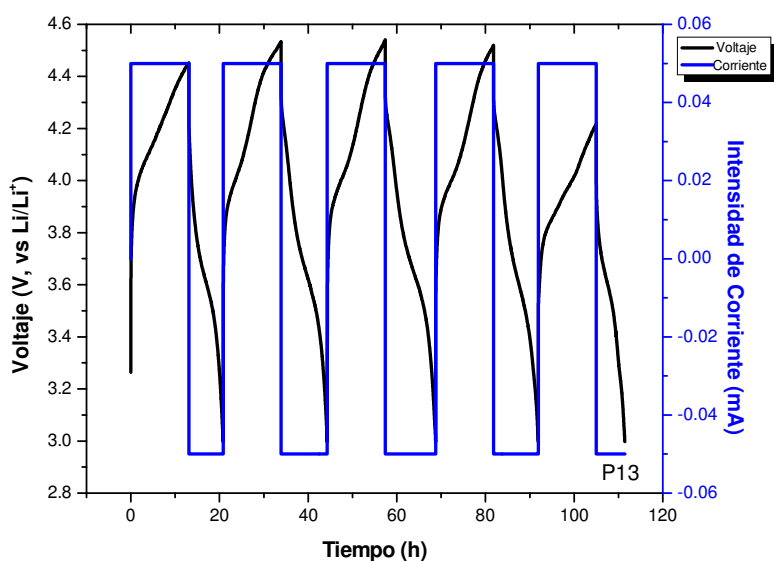


Figura 3.15 Gráfico de voltaje (V), intensidad de corriente contra tiempo para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.

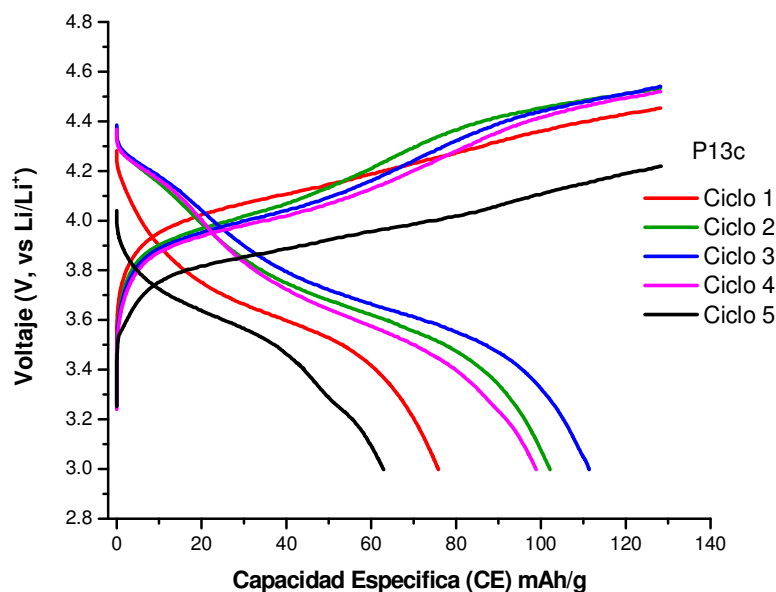


Figura 3.16 Gráfico de voltaje (V) contra capacidad específica del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.

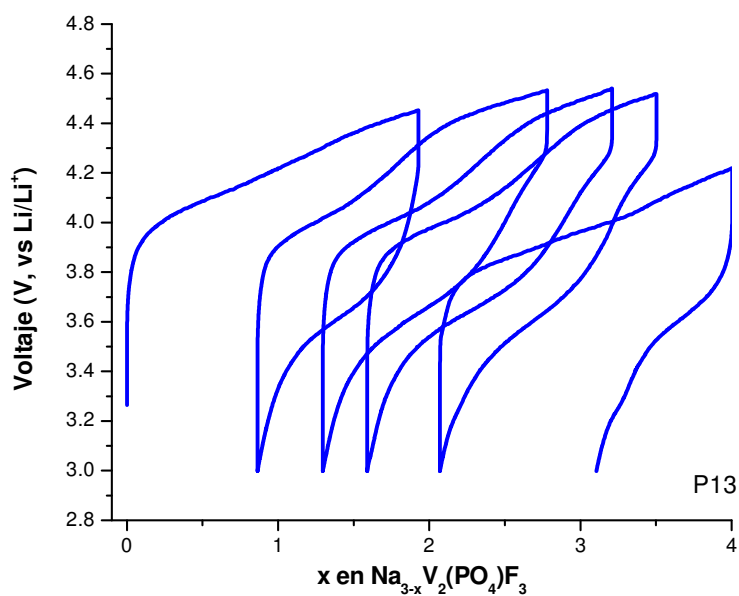


Figura 3.17 Gráfico de voltaje (V) contra composición para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.

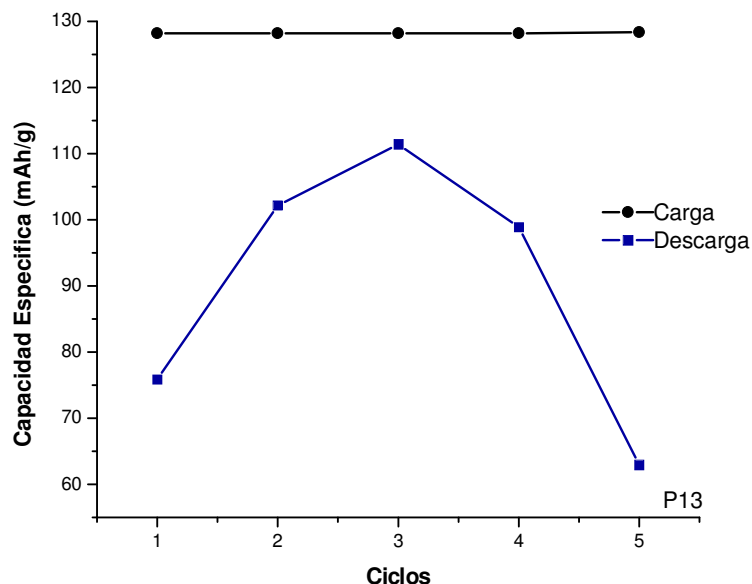


Figura 3.18 Gráfico de capacidad específica contra número de ciclos del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.

En la Figura 3.19 se presenta la gráfica de la variación del potencial que experimenta la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ en relación al estado de carga/descarga en función del tiempo. Se puede observar que el tiempo de carga es constante (13 horas). El tiempo de descarga varía respecto al número de ciclos, en el primer ciclo se logra una descarga en 7 horas, sin embargo entre el segundo y cuarto ciclo la descarga se realiza en aproximadamente 12 horas, la descarga final se alcanza en aproximadamente 10 horas.

La Figura 3.20 y Figura 3.21 presentan la gráfica de voltaje vs capacidad específica del cátodo $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y de voltaje (V) vs composición (x), respectivamente. En la primera se muestra que la capacidad específica práctica obtenida para este compuesto es de 117 mAh/g a un voltaje de celda de 4.5 V vs Li. En

el primer ciclo de carga/descarga (desinserción/reinserción) se alcanza una carga de 117 mAh/g, lo que indica que se desintercalaron solo 1.9 iones Li^+ , esto representa el 90.7 % de la capacidad específica teórica (128.46 mA/g para la desintercalación/intercalación de 2 iones Li^+). Y en la descarga inicial solo se intercalan 1.1 iones Li^+ lo que trae como resultado que el material entregue únicamente 66 mAh/g, esto se traduce en una eficiencia coulombica inicial del 50% con respecto a la capacidad específica teórica. En el tercer y cuarto ciclo (Figura 3.22) se alcanza la máxima capacidad de descarga de 110 mAh/g, que corresponde a una intercalación de 1.6 iones Li^+ . Esto es como resultado de la mayor cantidad de iones Li^+ intercalados en la estructura. En el quinto y último ciclo, la carga fue de 117 mAh/g y la descarga de 87 mAh/g, lo que representa una eficiencia coulombica del 68%. El decremento en la capacidad de descarga en el último ciclo es resultado de la disminución de la cantidad de iones Li^+ intercalados (1.3 iones Li^+).

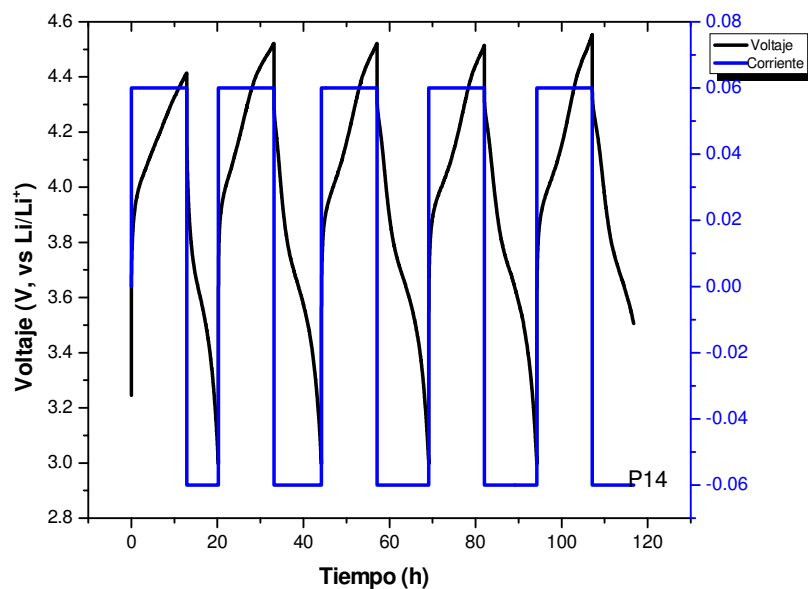


Figura 3.19 Gráfico de voltaje (V), intensidad de corriente contra tiempo para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.

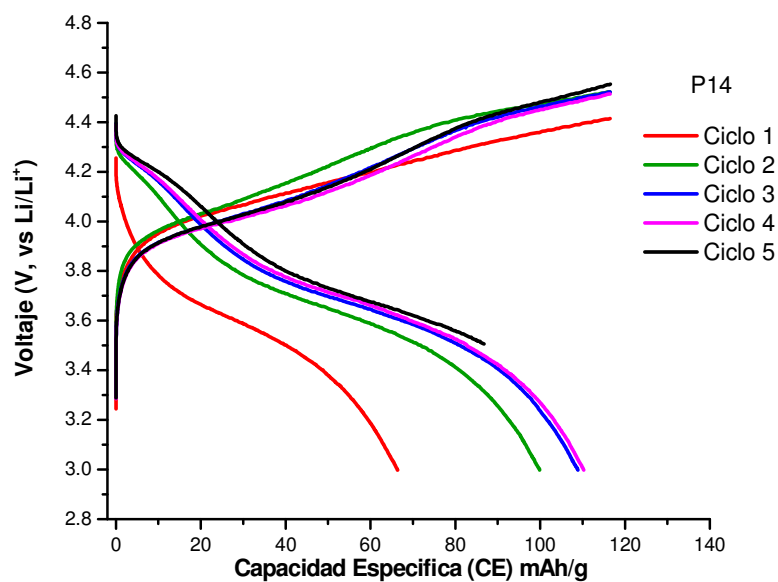


Figura 3.20 Gráfico de voltaje (V) contra capacidad específica del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20.

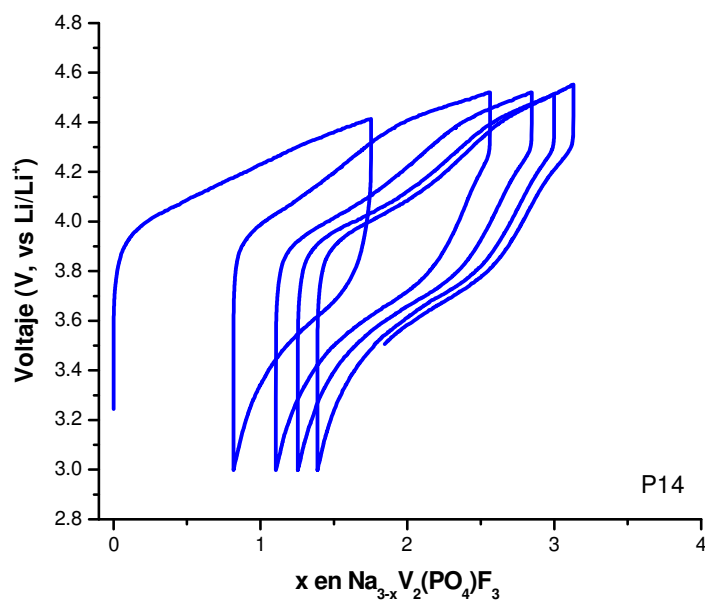


Figura 3.21 Gráfico de voltaje (V) contra composición para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.

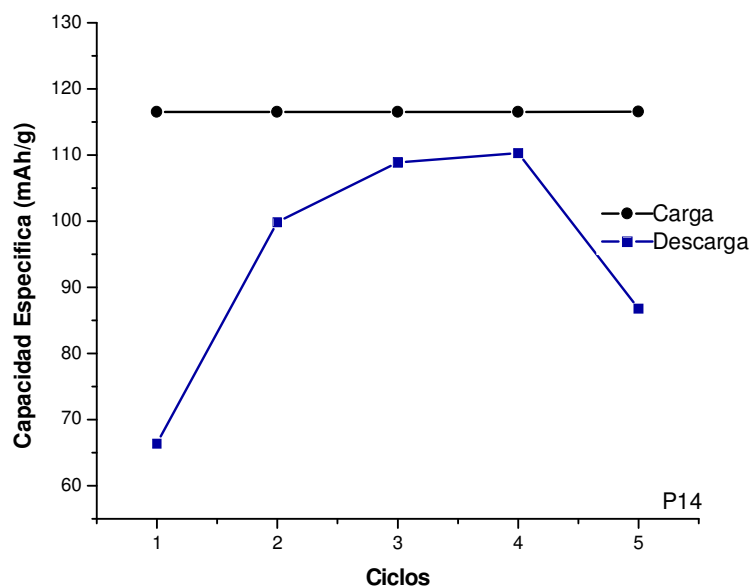


Figura 3.22 Gráfico de capacidad específica contra número de ciclos del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.

En la Figura 3.23 se presenta la gráfica de la variación del potencial que experimenta la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ en relación al estado de carga/descarga en función del tiempo. Se puede observar que el tiempo de carga no es constante (entre 11 y 13 horas) lo que repercute en que la capacidad de carga no sea constante. Sin embargo, el tiempo de descarga se mantuvo en aproximadamente 11 horas.

La Figura 3.24 y Figura 3.25 presentan la gráfica de voltaje vs capacidad específica del cátodo $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y de voltaje (V) vs composición (x), respectivamente. En la primera se muestra que la capacidad específica práctica obtenida para este compuesto es de 123 mAh/g a un voltaje de celda de 4.4 V vs Li. En el primer ciclo de carga/descarga (desinserción/reinserción) se alcanza una carga de 123 mAh/g, lo que indica que se desintercalaron solamente 1.8 iones Li^+ , esto representa el 95.9 % de la capacidad específica teórica (128.68 mA/g para la desintercalación/intercalación de 2 iones Li^+). En la descarga inicial solo se intercalan 1.6 iones Li^+ lo que trae como resultado que el material entregue 107 mAh/g, esto se traduce en una eficiencia coulombica inicial del 83% con respecto a la capacidad específica teórica. En el quinto y último ciclo, la carga fue de 106 mAh/g y la descarga de 101 mAh/g, lo que representa una eficiencia coulombica del 78% que corresponde a la intercalación de 1.5 iones Li^+ .

La inspección inicial de la Figura 3.24 muestra la presencia de dos platos (mesetas) de voltaje en las gráficas de carga, presumiblemente reflejan la desintercalación de casi dos iones Na^+ (1.8) de la estructura del fluorofosfato. Lo cual se puede corroborar en la gráfica de voltaje (V) vs composición (x) en la Figura 3.25.

En la Figura 3.26 se muestra la capacidad específica vs el número de ciclos para la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Se puede observar que la capacidad de carga y descarga disminuye con respecto al número de ciclos, sin embargo la diferencia entre carga y descarga se mantiene constante, no así para el primer ciclo.

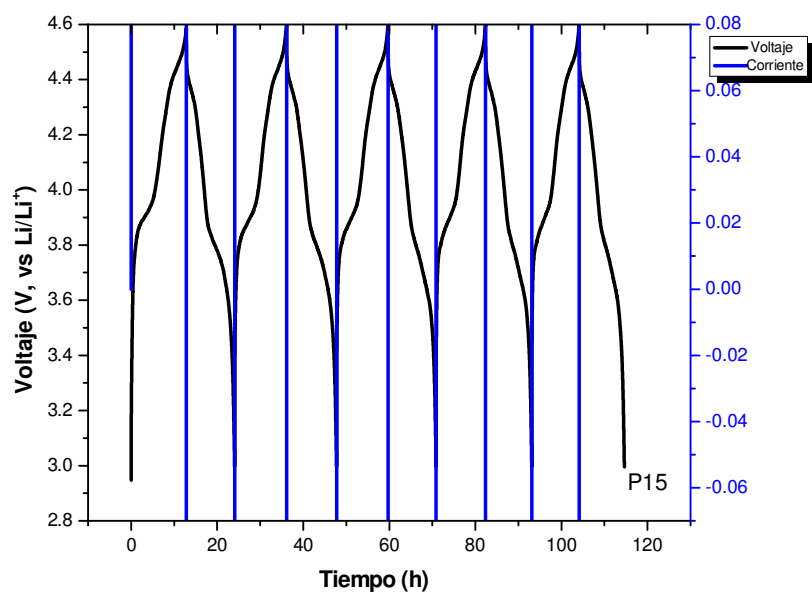


Figura 3.23 Gráfico de voltaje (V), intensidad de corriente contra tiempo para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.

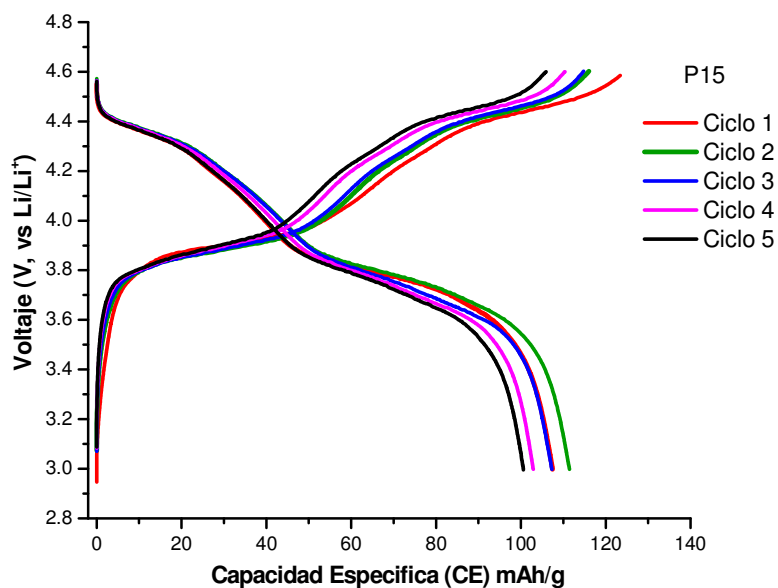


Figura 3.24 Gráfico de voltaje (V) contra capacidad específica del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20.

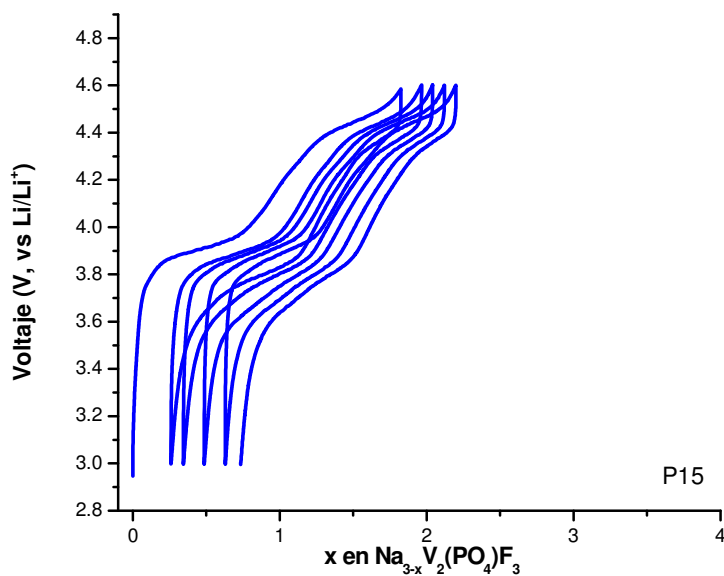


Figura 3.25 Gráfico de voltaje (V) contra composición para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.

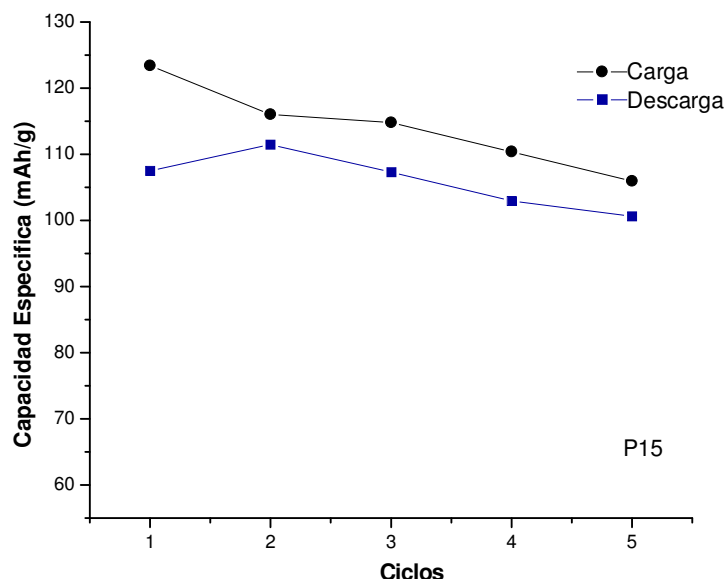


Figura 3.26 Gráfico de capacidad específica contra número de ciclos del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.

En la Figura 3.27 se presenta la gráfica de la variación del potencial que experimenta la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ en relación al estado de carga/descarga en función del tiempo. Se puede observar que a partir del segundo ciclo de carga el tiempo se mantiene constante (aproximadamente 10 horas). Y en el caso del tiempo de descarga es constante, aproximadamente 10 horas.

La Figura 3.28 y Figura 3.29 presentan las gráficas de voltaje vs capacidad específica del cátodo $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y de voltaje (V) vs composición (x), respectivamente. En la primera se muestra que la capacidad específica práctica obtenida para este compuesto es de 110 mAh/g a un voltaje de celda de 4.6 V vs Li. En el primer ciclo de carga/descarga (desinserción/reinserción) se alcanza una carga de 110 mAh/g, lo cual indica que se desintercalaron solamente 1.7 iones Li^+ , esto

representa el 85.4 % de la capacidad específica teórica (129.05 mA/g para la desintercalación/intercalación de 2 iones Li^+). Y en la descarga inicial solo se intercalan 1.5 iones Li^+ lo que trae como resultado que el material entregue 98 mAh/g, esto se traduce en una eficiencia coulombica inicial del 76% con respecto a la capacidad específica teórica. En el quinto y último ciclo, la carga fue de 98 mAh/g y la descarga de 97 mAh/g, lo que representa una eficiencia coulombica del 75% que corresponde a la intercalación de 1.5 iones Li^+ .

En la Figura 3.28 observamos la presencia de dos platos (mesetas) de voltaje en las gráficas de carga de carga, lo cual nos indica la desintercalación de casi dos iones Na^+ (1.7) de la estructura del fluorofosfato. Esto se puede corroborar en la gráfica de voltaje (V) vs composición (x) en la Figura 3.29.

En la Figura 3.30 se muestra la capacidad específica vs el número de ciclos para la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Se puede observar que a partir del segundo ciclo, la capacidad de carga se mantiene constante. En el caso de la capacidad de descarga, ésta se mantiene constante desde el primer ciclo.

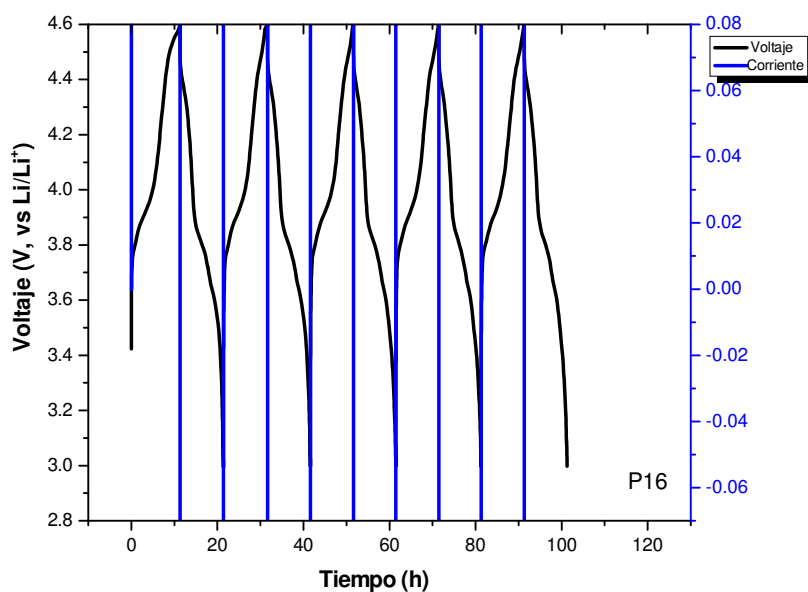


Figura 3.27 Gráfico de voltaje (V), intensidad de corriente contra tiempo para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.

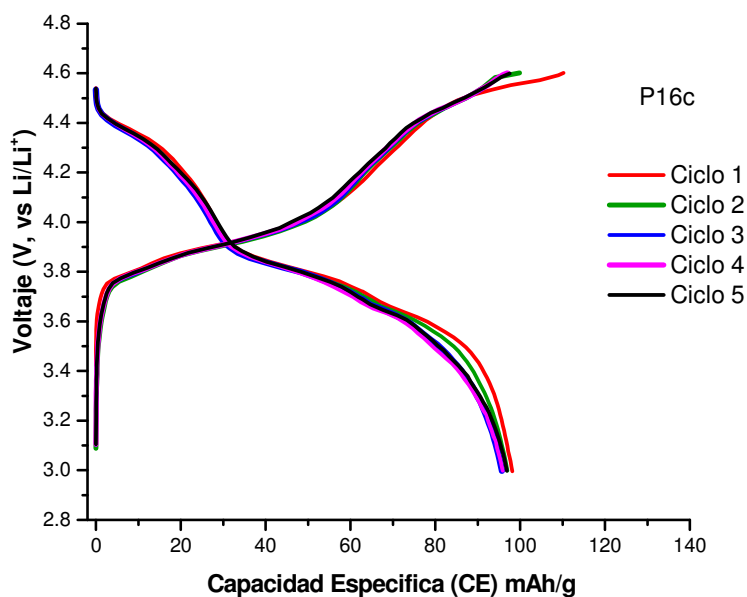


Figura 3.28 Gráfico de voltaje (V) contra capacidad específica del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20.

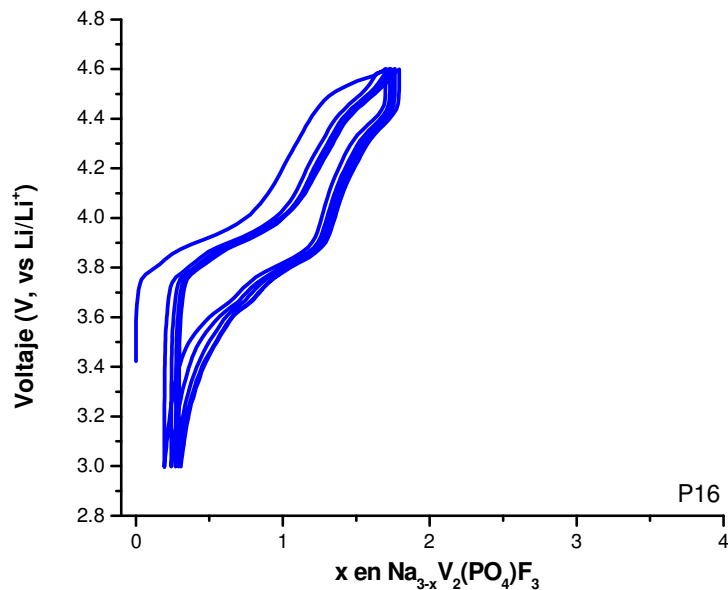


Figura 3.29 Gráfico de voltaje (V) contra composición para la celda de $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ vs Li a una tasa de carga/descarga C/20.

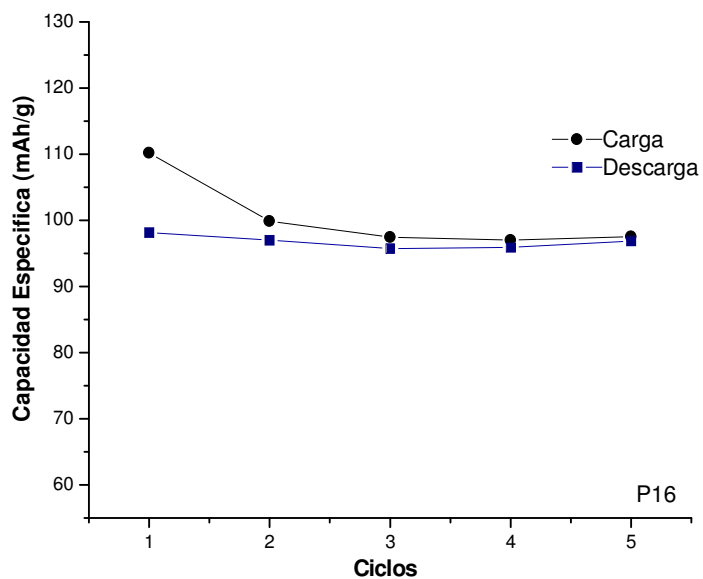


Figura 3.30 Gráfico de capacidad específica contra número de ciclos del compuesto $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, a una tasa de carga/descarga C/20, ciclado entre 3.0 a 4.6 V.

A partir de los experimentos galvanostáticos de carga/descarga (desinserción/inserción) de las cuatro fases en estudio, $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x = 0, 0.02, 0.05$ y 0.1 , se generó el gráfico de capacidad específica (mAh/g) contra número de ciclos (Figura 3.31). En él se presentan las curvas de carga/descarga para 5 ciclos, de las cuales se puede inferir que los comportamientos de las curvas de descarga de la fase sin dopar y la fase con $x=0.02$ de aluminio se asemejan, ya que éstas presentan la tendencia de aumento de la capacidad específica alcanzando el máximo en el tercer ciclo. Aunque la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ inicia con una capacidad de descarga de 66 mAh/g, la cual es menor a la de la fase sin dopar, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (76 mAh/g), la fase dopada en el quinto y último ciclo entrega una capacidad de descarga de 87 mAh/g la cual es mayor que la entregada por la fase pura (sin dopar) 63 mAh/g.

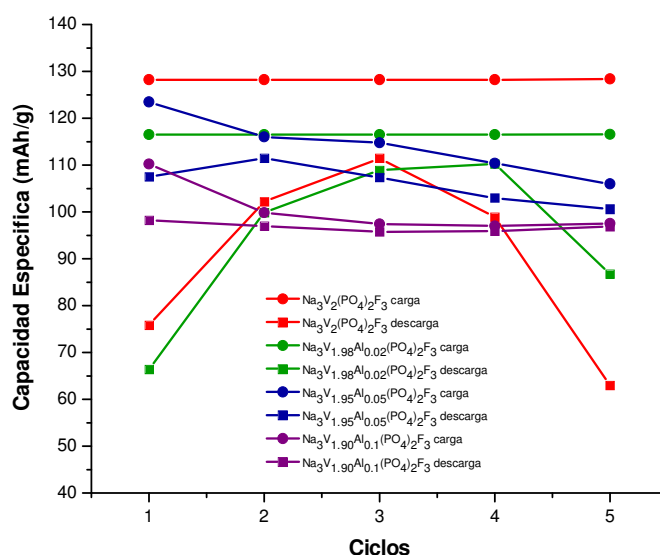


Figura 3.31 Gráfico de la capacidad específica contra número de ciclo de las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x = 0, 0.02, 0.05$ y 0.1 , obtenidas a densidad de corriente constante 10mA/g (C/20).

Por otra parte, la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ presenta un mejor comportamiento de capacidad de descarga, ya que ésta se mantiene relativamente constante. Dicha fase entrega inicialmente una capacidad de 107 mAh/g y en el último ciclo libera 101 mAh/g. Un comportamiento similar lo presenta la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, con valores de capacidad de descarga en el primer y último ciclo de 98 y 97 mAh/g, respectivamente. Es claro que la reacción reversible en el electrodo es mejorada considerablemente cuando la fracción molar de $\text{Al}(x)=0.05$ y 0.1 . Como se puede observar la capacidad de descarga de la fase $\text{Al}(x)=0.1$ es menor que la fase con un contenido de aluminio de 0.05 moles. La diferencia entre las descargas iniciales es aproximadamente del 8 % y la final es del 4 %. Sin embargo, comparando la capacidad de carga/descarga de ambas fases mostradas en la Figura 3.31 se infiere que la diferencia entre la curva de carga y descarga de la fase con un contenido de aluminio de $x=0.1$ es menor que la encontrada para la fase con $x=0.05$. Esto nos indica que la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, presenta una capacidad de retención del 88 %, la cual es mayor que la de la fase $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ que tiene una retención del 82 %. Un resumen de la capacidad de retención de carga de cada una de las fases preparadas se presenta en la Tabla 3.7. Podemos inferir que la capacidad de retención se incrementa al aumentar la cantidad de aluminio en la estructura, mejorando así la capacidad específica práctica o entregada con respecto a la fase pura o sin dopar. El mejor resultado de desempeño como cátodo en batería ión-litio bajo las condiciones estudiadas fue el de la fase con 0.05 moles de aluminio, dado que conjuga dos de las características necesarias de una batería, presenta una alta capacidad de carga/descarga y una buena capacidad de retención. Esto se atribuye a que este material presentó la mayor área superficial ($34.41 \text{ m}^2/\text{g}$) con respecto a los demás materiales sintetizados, una alta área superficial permite un mayor contacto entre el electrodo y el electrolito lo cual favorece la penetración del electrolito en el cátodo, por

lo tanto mejora el acceso de los iones litio al material activo. Al aumentar el acceso de los iones litio al cátodo, se incrementa la oportunidad de intercalación estos en la estructura lo que se traduce en el aumento de la capacidad específica.

Por la introducción de aluminio, la capacidad de descarga y la capacidad de retención se vieron mejoradas (Tabla 3.7). La mejora de la capacidad de descarga se atribuye a una posible reducción de la resistencia de transferencia de carga la cual es favorable para la desintercalación/intercalación de iones Li^+ , ya que a mayor conductividad, el movimiento de los iones es más rápido y por lo tanto el proceso de transferencia de electrónica en el material también [52-54, 67-69]. Como resultado, la capacidad de descarga es mayor que la del material sin dopar. El efecto sobre la mejora de la capacidad de retención es atribuido al aumento de la estabilidad estructural por efecto del dopante, en este caso aluminio. Es de esperarse que las muestras dopadas con aluminio presenten mayor estabilidad frente al proceso de ciclado, de acuerdo a las energías de enlace, el enlace Al-O (512 kJ/mol) es más fuerte que el enlace V-O (485 kJ/mol), lo cual mejora la estabilidad de la estructura tetragonal durante la intercalación/desintercalación de iones. Esto significa que la variación del volumen de celda (expansión o contracción) durante la intercalación/desintercalación de iones litio puede ser restringida con la sustitución de aluminio y por lo tanto disminuye la pérdida de capacidad [54, 55, 68, 70].

Por otra parte, la sustitución del vanadio (V^{3+}) por aluminio (Al^{3+}) en la estructura $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, genera un efecto de disminución de la capacidad específica en comparación con la capacidad específica del material sin dopar. Este comportamiento se explica debido a que el aluminio es electroquímicamente inactivo y solo el V ($3+/4+$)

es el par redox operacional. Es claro que la capacidad reversible disminuye por el dopaje con Al pero la eficiencia es mejorada [20, 54, 55, 71, 72].

Tabla 3.7. Capacidad de retención de carga.

	Carga (Ciclo 1)	Descarga (Ciclo 5)	% Retención
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	128	63	49
$\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.02}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	117	87	74
$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	123	101	82
$\text{Na}_3\text{V}_{1.90}\text{Al}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	110	97	88

Los perfiles de potencial de carga/descarga del segundo ciclo para cada una de las fases en estudio se presentan en la Figura 3.32. El perfil de carga se puede dividir en dos regiones, 3.1 a 3.9 V y 3.9 a 4.5 V. Cada región tiene una capacidad específica de alrededor de 64 mAh/g, que corresponde a un mol de iones Na^+ extraídos (desintercalación) de la red cristalina del material. Las curvas de descarga de la fase sin dopar y la fase con un contenido de aluminio $x=0.02$ presentan una tendencia similar, no presentan una meseta o plato de voltaje definido. Pero se puede visualizar un leve plato o meseta después de la intercalación del primer mol de iones Li^+ y/o Na^+ en un intervalo entre 3.6 y 3.7 V. Mientras que para las fases con un contenido de aluminio de $x=0.05$ y $x=0.1$, se ve claramente la región de dos mesetas para la intercalación de aproximadamente dos moles de iones Li^+/Na^+ , el primero a un potencial cercano a 4.2 V y el segundo a 3.8 V.

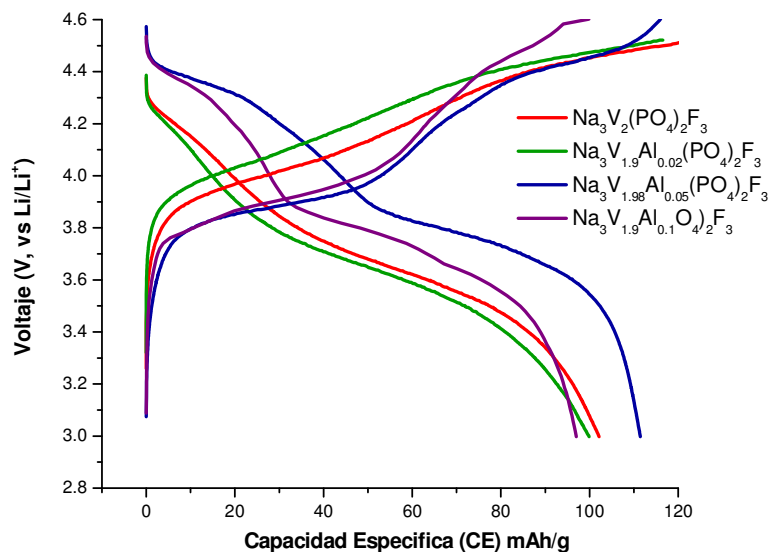


Figura 3.32 Curvas de carga/descarga del segundo ciclo de las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $x = 0, 0.02, 0.05$ y 0.1 , obtenidas a densidad de corriente constante 10mA/g ($\text{C}/20$).

3.2.8 Conductividad iónica mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En esta sección se presentan los resultados de las mediciones de conductividad, usando el método de impedancia AC. Las mediciones se llevaron a cabo por la aplicación de voltaje alterno (0.2 V) con barrido de frecuencias de 0.02 a 1000 KHz en ciclo de calentamiento en el rango de temperatura de 8 a 160° C . En el caso del presente estudio se utilizaron electrodos de plata que bloquean el movimiento de iones, pero permiten el paso de electrones. Cabe destacar que debido a la disponibilidad de los equipos y el tiempo de análisis, de las cuatro fases preparadas fueron seleccionadas por ser las más representativas y de mayor interés, las siguientes: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

3.2.8.1 Espectroscopia de impedancia AC y modelo de circuito equivalente

En la Figura 3.35 y Figura 3.34 se presentan los planos de impedancia compleja en el plano de Nyquist de las dos muestras estudiadas: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (sin y con dopante). Para ambos materiales, se observaron comportamientos similares. Se observó un semicírculo en la región de alta frecuencia y una línea inclinada en la región de frecuencia más baja. El semicírculo se asocia a los siguientes eventos: la resistencia óhmica debida a los contactos eléctricos, la resistencia a la transferencia de carga en la superficie del material ($R_{TC}=R_1$) y una resistencia por frontera de grano ($R_{fg}=R_2$). Como resultado de la resistencia al paso de corriente, se genera acumulación de electrones, por lo que es necesario involucrar capacitancias o elementos de fase constante por cada resistencia, en este caso, CPE_1 y CPE_2 , respectivamente. La línea inclinada a bajas frecuencias confirma que los electrodos son bloqueantes y por tanto los portadores de carga en el material deben ser iones. Dicha respuesta es el resultado de la difusión de los iones en el seno del material (Z_w) [73-75].

A partir de la forma de los planos de impedancia compleja obtenidos, podemos inferir la naturaleza del fenómeno de transporte de carga, de acuerdo a los reportes consultados en literatura, podemos comentar que la conductividad es de tipo iónica [48].

Los planos de impedancia compleja se ajustaron utilizando el circuito equivalente $(R_1(Z_W CPE_1))(R_2 CPE_2)$ que se muestra en la Figura 3.33. Este modelo permitió separar los procesos que ocurren en la muestra durante las mediciones de impedancia:

- a) R_1 , resistencia a la transferencia de carga en la superficie
- b) CPE_1 , (C) capacitancia de transferencia de carga
- c) Z_w , (W) difusión de iones en el seno del material
- d) R_2 , resistencia en la frontera de grano
- e) CPE_2 , capacitancia en la frontera de grano

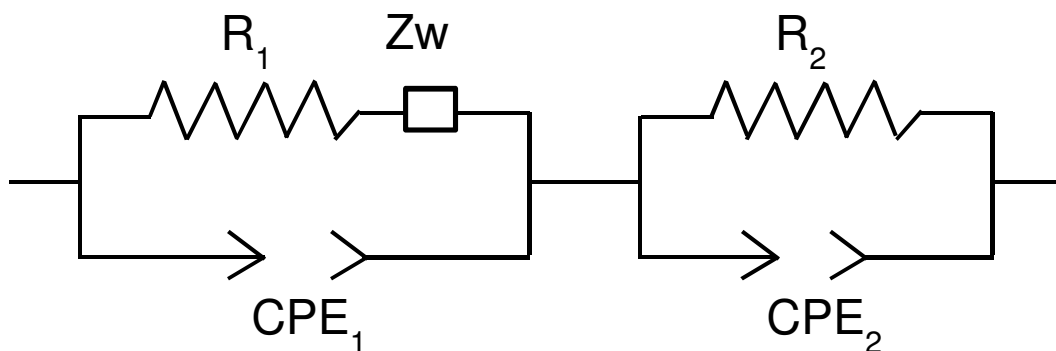


Figura 3.33 Circuito equivalente $(R_1(Z_W CPE_1))(R_2 CPE_2)$ para las muestras $Na_3V_{2-x}Al_x(PO_4)_2F_3$ $x=0, 0.05$.

La resistencia a la transferencia de carga (R_1) de la muestra dopada $Na_3V_{1.98}Al_{0.05}(PO_4)_2F_3$ es de igual magnitud en comparación con la de la muestra de referencia o sin dopar. Entre menor sea la R_{TC} más rápida es la reacción electroquímica y puede resultar en un mejor rendimiento electroquímico del material activo [76].









3.2.8.2 Conductividad

Los resultados de conductividad (σ) obtenidos para las dos fases estudiadas se presentan en la Tabla 3.8. Los resultados indican que la conductividad de las muestras aumenta con el contenido de aluminio (a temperatura ambiente), la muestra $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ alcanza un valor de $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 1.26 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$. Dicha conductividad es ligeramente mayor que la de la muestra sin dopar $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, la cual tiene un valor de $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 9.77 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$. Como se comentó en la sección 3.2.7, se comprobó que las muestras dopadas son más estables a los procesos de ciclado. Esto se explica a través de las energías de enlace, el enlace Al-O (512 kJ/mol) es más fuerte que el enlace V-O (485 kJ/mol), lo cual mejora la estabilidad de la estructura tetragonal durante la intercalación/desintercalación de iones. Al mejorar la estabilidad de la estructura se facilita la inserción/desinserción de iones Li^+ en la estructura tetragonal y con ello se mejora la conductividad iónica en la batería [54, 55, 68, 70, 77].

Cabe aclarar que los valores de conductividad reportados en este trabajo fueron medidos en los materiales en bulto (bulk) de las fases $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ y $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. En el análisis del estado del arte que se realizó para este trabajo de investigación, se encontró que Jiang, T., *et al.* en 2009, reportó la conductividad del $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ medida al utilizarlo como cátodo en una batería ión-litio y como ánodo, litio metálico. La conductividad reportada fue de $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, el alto valor fue atribuido a la presencia de carbono residual (8.5 % en peso) que favorece el contacto electrónico entre las partículas. Este material presentó una capacidad de descarga reversible de 117 mAh/g a un voltaje de 4 V y una tasa C/10 [33]. En el presente

trabajo la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ tuvo una capacidad de descarga de 63 mAh/g a un voltaje de celda de 4.4 V vs Li.

Tabla 3.8. Propiedades eléctricas del sistema $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x=0, 0.05$.

Composición	Temperatura (°C)	Resistencia (R_{CT} , Ohm)	σ (S/cm)	Tipo Nyquist
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	20	1.44×10^5	9.77×10^{-7}	
	50	1.30×10^5	1.06×10^{-6}	
	100	1.59×10^5	8.90×10^{-7}	
	160	1.53×10^5	9.21×10^{-7}	
$\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	20	1.23×10^5	1.26×10^{-6}	
	50	1.35×10^5	1.15×10^{-6}	
	100	1.41×10^5	1.10×10^{-6}	
	160	1.22×10^5	1.27×10^{-6}	

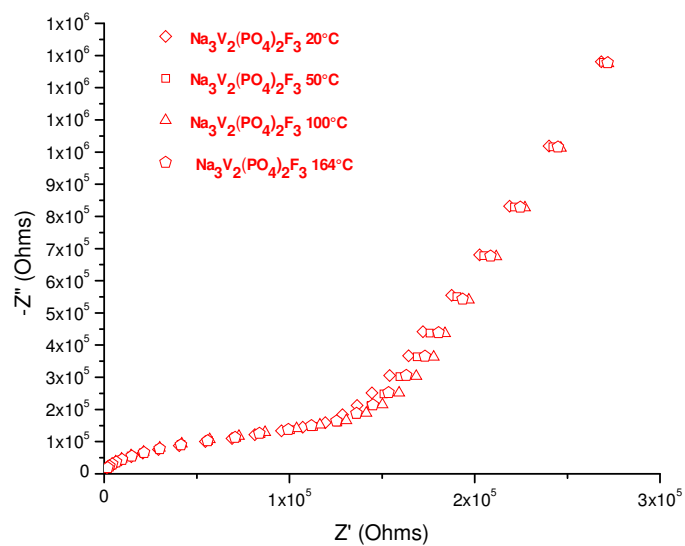


Figura 3.35 Gráfico de Nyquist para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ a diferentes temperaturas.

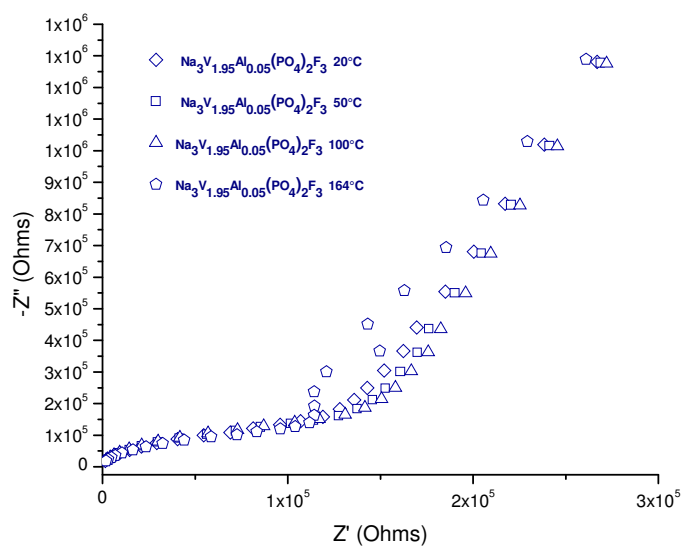


Figura 3.34 Gráfico de Nyquist para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ a diferentes temperaturas.

3.2.8.2.1 Efecto de la temperatura y energía de activación

El análisis de las conductividades en función de la temperatura permitió determinar que las dos muestras analizadas presentan una tendencia al comportamiento lineal tipo Arrhenius (Figura 3.37 y Figura 3.38), lo cual permitió calcular los valores de la energía de activación (pendiente de las gráficas, $-E_a/R$) resumidos en la Tabla 3.9. La energía de activación de la muestra sin dopar, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, resultó ser ligeramente de menor magnitud que la muestra dopada con aluminio, $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

En general los resultados indican que: a) no se observa un incremento de la conductividad con la temperatura bajo el rango de calentamiento en que fueron estudiadas las dos muestras, b) hay un ligero aumento en la energía de activación para la muestra dopada (Tabla 3.9). El cambio en la energía de activación podría atribuirse a la introducción de un modificador en el sistema como lo es el aluminio.

Tabla 3.9. Energía de activación del sistema $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x=0, 0.05$.

Composición	E_a (eV)
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	0.109
$\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	0.155

En la Figura 3.36 se presenta la variación de la conductividad con respecto a la composición. Es evidente el incremento de la conductividad al incorporar como dopante al aluminio en la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. También se observa que bajo las condiciones de estudio (20 a 164 °C), los valores de conductividad de los materiales, no cambian significativamente al incrementarse la temperatura. Sin embargo, es recomendable como trabajo futuro, realizar mediciones en un rango de temperatura más amplio. Esto con la finalidad de comprobar el comportamiento de un conductor iónico, el cual es térmicamente activado.

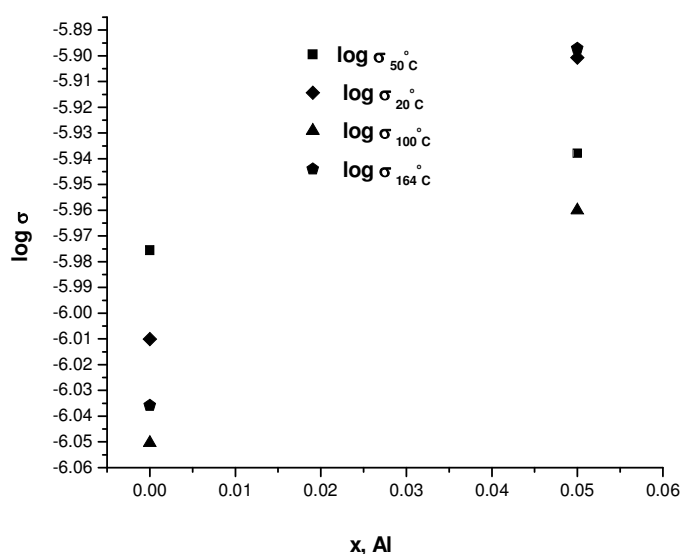


Figura 3.36 Valores de $\log \sigma_{20\text{ °C}}$ en función de x , Al para las muestras $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x=0, 0.05$.

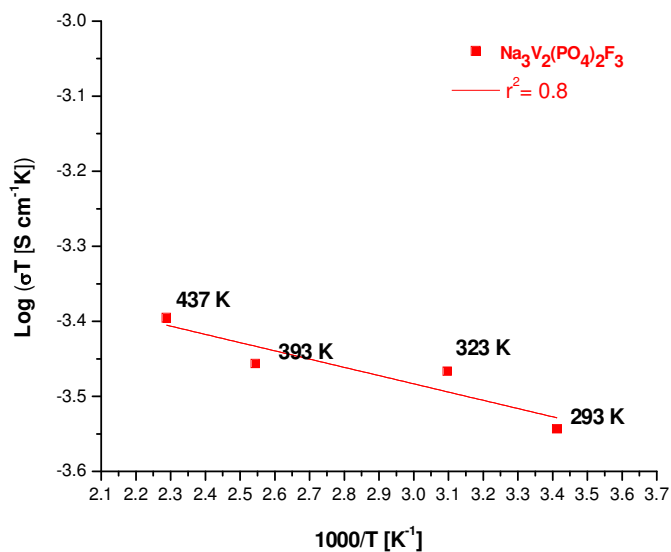


Figura 3.37 Gráfica de Arrhenius para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

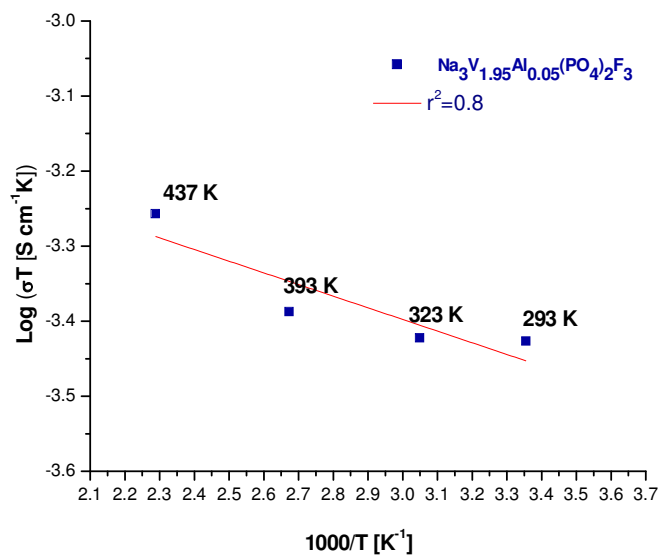


Figura 3.38 Gráfica de Arrhenius para la muestra $\text{Na}_3\text{V}_{1.98}\text{Al}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Se logró la obtención de las fases $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $x= 0, 0.02, 0.05$ y 0.1 a través del método Pechini, con un tratamiento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h en atmósfera de argón.

Tras el proceso de calcinado los materiales presentaron una microestructura formada por partículas granulares de tamaño nanométrico ($40\text{-}100\text{ nm}$) y forma subredondeada embebidas en una matriz de carbono amorfo. De manera que el carbono mejoró el contacto entre las partículas con lo cual se benefició la conductividad electrónica del material.

El dopaje de la fase $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ se llevó a cabo con éxito hasta $x=0.1$ moles de aluminio, se conservó la estructura cristalina tetragonal del $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (JCPDS 01-089-8485) y las concentraciones experimentales de aluminio determinadas mediante ICP-OES concordaron con las concentraciones teóricas esperadas.

En las pruebas de inserción electroquímica, la fase con 0.05 moles de aluminio presentó el mejor resultado de desempeño como cátodo en una batería ión-litio, bajo las condiciones de estudio. Conjugó dos de las características básicas de una batería, presenta una alta capacidad de carga/descarga (123/101 mAh/g a un voltaje de celda de 4.4 V vs Li) y una buena capacidad de retención (82 %), en comparación al material sin dopar (128/63 mAh/g y 49 % de retención).

A partir de los gráficos de impedancia compleja en el plano de Nyquist se evidenció que los materiales en estudio son conductores iónicos. La conductividad de las fases (a temperatura ambiente) aumentó con el contenido de aluminio. Al incrementar la conductividad del material, la reacción electroquímica es más rápida, esto se traduce en un mejor rendimiento electroquímico del material activo, tal como se observó en las pruebas de ciclado o de inserción electroquímica.

Por lo anterior, el dopaje de la fase $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ con Al, logró la estabilización de la estructura frente a los procesos de ciclado. Por lo cual es un material prometedor para su aplicación como cátodo en baterías ión-litio o ión-sodio.

4.2 Recomendaciones

- Realizar pruebas de ciclos de carga/descarga considerando una ventana de potencial más amplia, 3.0-5.0 V, con la finalidad de extraer el tercer sodio de la estructura del $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.
- Realizar pruebas a diferentes velocidades de carga/descarga y aumentar el número de ciclos: 1C, 2C, 5C, 10C.
- Realizar un estudio cinético de la batería tipo botón con cátodo de cada una de las fases, para determinar el coeficiente de difusión del ión litio/sodio.
- Realizar un estudio por voltametría cíclica de la batería, para comparar los potenciales de redox para elucidar si los iones intercalados son predominantemente iones litio.
- Determinar el estado de oxidación del vanadio mediante el análisis de las fases por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- Realizar mediciones de conductividad en un rango más amplio de temperatura, con la finalidad de evidenciar si el material si la conductividad es térmicamente activada.

REFERENCIAS

1. Linden, D. and T.B. Reddy, *The Handbook of Batteries*. Third ed 2002, USA: McGraw-Hill.
2. Masaki Yoshio, R.J.B., Akiya Kozawa, *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies* 2009, USA: Springer New York. 1-7, 9-48.
3. Walter A. van Schalkwijk, B.S., *Advances in Lithium-Ion Batteries* 2002, N.Y.: Kluwer Academic/Plenum.
4. Belov, D. and M.-H. Yang, *Investigation of the kinetic mechanism in overcharge process for Li-ion battery*. Solid State Ionics, 2008. **179**(27–32): p. 1816-1821.
5. Pistoia, G.-A.N.a.G., *Lithium batteries: science and technology* 2003: Springer US. 708.
6. Belov, D. and M.-H. Yang, *Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008. **12**(7-8): p. 885-894.
7. Doh, C.-H., et al., *Thermal and electrochemical behaviour of C/Li_xCoO₂ cell during safety test*. Journal of Power Sources, 2008. **175**(2): p. 881-885.
8. Takahashi, Y., et al., *Development of Lithium-Ion Batteries with a LiCoO₂ Cathode Toward High Capacity by Elevating Charging Potential*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(7): p. A537-A541.
9. Amatucci, G.G., J.M. Tarascon, and L.C. Klein, *Cobalt dissolution in LiCoO₂ based non-aqueous rechargeable batteries*. Solid State Ionics, 1996. **83**(1–2): p. 167-173.

10. Amatucci, G.G., J.M. Tarascon, and L.C. Klein, *CoO₂, The End Member of the Li_xCoO₂ Solid Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(3): p. 1114-1123.
11. Ueda, A. and T. Ohzuku, *Solid-State Redox Reactions of LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1994. **141**(8): p. 2010-2014.
12. Zhou, J. and P.H.L. Notten, *Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes*. Journal of Power Sources, 2008. **177**(2): p. 553-560.
13. Leising, R.A., et al., *A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2001. **97–98**(0): p. 681-683.
14. Fergus, J.W., *Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(4): p. 939-954.
15. Gummow, R.J., A. de Kock, and M.M. Thackeray, *Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells*. Solid State Ionics, 1994. **69**(1): p. 59-67.
16. Hassoun, J., P. Reale, and B. Scrosati, *Recent advances in liquid and polymer lithium-ion batteries*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(35): p. 3668-3677.
17. Xia, Y., Y. Zhou, and M. Yoshio, *Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn₂O₄ Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(8): p. 2593-2600.
18. Hosoya, M., et al., *The Defect Structure Model in Nonstoichiometric LiMn₂O_{4-δ}*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(4): p. L52-L53.
19. Amatucci, G., et al., *The elevated temperature performance of the LiMn₂O₄/C system: failure and solutions*. Electrochimica Acta, 1999. **45**(1–2): p. 255-271.
20. Lee, K.-S., et al., *Synthesis and electrochemical properties of spherical spinel Li_{1.05}Mn_{0.05}Mn_{1.9}O₄ (M= Mg and Al) as a cathode material for lithium-ion batteries by co-precipitation method*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 726-729.
21. Reale, P., et al., *An investigation on the effect of Li⁺/Ni²⁺ cation mixing on electrochemical performances and analysis of the electron conductivity properties of LiCo_{0.33}Mn_{0.33}Ni_{0.33}O₂*. Solid State Ionics, 2007. **178**(23–24): p. 1390-1397.

22. Nanjundaswamy, K.S., et al., *Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds*. Solid State Ionics, 1996. **92**(1–2): p. 1-10.
23. Padhi, A., et al., *Effect of structure on the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox couple in iron phosphates*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(5): p. 1609-1613.
24. Goodenough, J.B., *Cathode materials: A personal perspective*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 996-1000.
25. Amatucci, G.G. and N. Pereira, *Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices*. Journal of Fluorine Chemistry, 2007. **128**(4): p. 243-262.
26. Barker, J., M.Y. Saidi, and J.L. Swyer, *Electrochemical Insertion Properties of the Novel Lithium Vanadium Fluorophosphate, $LiVPO_4F$* Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(10): p. A1394-A1398.
27. Pizarro-Sanz, J.L., et al., *The natural and synthetic tavorite minerals: Crystal chemistry and magnetic properties*. Materials Letters, 1994. **18**(5–6): p. 327-330.
28. Groat, L.A., et al., *The amblygonite-montebrazite series; characterization by single-crystal structure refinement, infrared spectroscopy, and multinuclear MAS-NMR spectroscopy*. American Mineralogist, 1990. **75**(9-10): p. 992-1008.
29. Barker, J., et al., *Structural and electrochemical properties of lithium vanadium fluorophosphate, $LiVPO_4F$* . Journal of Power Sources, 2005. **146**(1–2): p. 516-520.
30. Makimura, Y., et al., *Layered Lithium Vanadium Fluorophosphate, $Li_5V(PO_4)_2F_2$: A 4 V Class Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(13): p. 4240-4248.
31. Barker, J., et al., *Hybrid-Ion: A Lithium-Ion Cell Based on a Sodium Insertion Material*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. **9**(4): p. A190-A192.
32. Gover, R.K.B., et al., *The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$* . Solid State Ionics, 2006. **177**(17–18): p. 1495-1500.

33. Jiang, T., et al., *Sol-gel preparation and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ composite cathode material for lithium ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **478**(1–2): p. 604-607.
34. Song, W. and S. Liu, *A sodium vanadium three-fluorophosphate cathode for rechargeable batteries synthesized by carbothermal reduction*. Solid State Sciences, 2013. **15**: p. 1-6.
35. Song, W., et al., *Multifunctional dual $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode for both lithium-ion and sodium-ion batteries*. RSC Advances, 2014. **4**(22): p. 11375-11383.
36. Hui, W., et al., *The mechanism of Sol-Gel synthesis of normal spinel LiMn_2O_4 with chelation of citric acid*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2002. **17**(4): p. 21-24.
37. Bluthardt, C., et al., *Aqueous synthesis of high surface area metal oxides*. Catalysis Today, 2008. **137**(1): p. 132-143.
38. Cushing, B.L., V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor, *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*. Chemical reviews, 2004. **104**(9): p. 3893-3946.
39. Sakka, S., *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*. Vol. 1. 2005: Springer.
40. Brown, M.E., *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. Vol. 1. 2001: Springer.
41. Skoog, D.A., et al., *Principios de análisis instrumental* 2001: McGraw-Hill Madrid.
42. García, M.L.R., *Introducción al Método Rietveld*. Cdle Energía., Editor, 2007: p. 12.
43. Luca, V., *Comparison of size-dependent structural and electronic properties of anatase and rutile nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(16): p. 6367-6380.
44. www.quantachrome.com. 2014 [cited 2014 19 Junio].
45. Goldstein, J.I., et al., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists, and geologists* 1981: Plenum Publishing Corporation.

46. Macdonald, J.R. and W.B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*. Impedance Spectroscopy 2005: John Wiley & Sons, Inc. 1-26.
47. Ibarra Treviño, S., *Síntesis de óxidos de estaño con adiciones de óxidos de Cu, Co y Mn mediante el método Pechini para uso potencial en capacitores electroquímicos*, 2013, Universidad Autónoma de Nuevo León.
48. Nagamedianova, Z., *Síntesis y caracterización de un nuevo tio-sistema vítreo $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$* , 2006, Universidad Autónoma de Nuevo León.
49. Wang, J., et al., *Synthesis and characterization of $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ using precursor obtained through a soft chemical route with mechanical activation assist*. *Electrochimica Acta*, 2013. **91**(0): p. 75-81.
50. Du, K., et al., *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for hybrid lithium ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2013. **223**(0): p. 284-288.
51. Palomares, V., et al., *Conductive additive content balance in Li-ion battery cathodes: Commercial carbon blacks vs. in situ carbon from $\text{LiFePO}_4\text{/C}$ composites*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(22): p. 7661-7668.
52. Zhang, B., et al., *Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.08$, and 0.1) cathode materials for lithium-ion batteries*. *Solid State Ionics*, 2009. **180**(4-5): p. 398-404.
53. Wang, J., et al., *Enhancement of electrochemical performance of Al-doped LiVPO_4F using AlF_3 as aluminum source*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. **581**(0): p. 836-842.
54. Liu, H., et al., *Synthesis and electrochemical performance of Sn-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{/C}$ cathode material for lithium ion battery by microwave solid-state technique*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. **543**(0): p. 99-104.
55. Liu, Z.-m., et al., *Preparation of $\text{NaV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$ cathode materials for application of sodium-ion battery*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008. **18**(2): p. 346-350.
56. Ai, D., et al., *Aluminothermal synthesis and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(7): p. 2823-2827.

57. Jin, X., et al., *Excellent rate capability of Mg doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion battery*. *Electrochimica Acta*, 2014. **136**(0): p. 19-26.
58. Shenouda, A.Y. and H.K. Liu, *Studies on electrochemical behaviour of zinc-doped LiFePO_4 for lithium battery positive electrode*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **477**(1–2): p. 498-503.
59. Lim, S.Y., et al., *Electrochemical and Thermal Properties of NASICON Structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. **159**(9): p. A1393-A1397.
60. Bruce, P.G., B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(16): p. 2930-2946.
61. Woo, S.P., et al., *Effect of increased surface area of $\text{LiMn}_{0.475}\text{Ni}_{0.475}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion battery*. *Materials Letters*, 2014. **129**(0): p. 80-83.
62. Niwa, E., C. Uematsu, and T. Hashimoto, *Sintering temperature dependence of conductivity, porosity and specific surface area of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ceramics as cathode material for solid oxide fuel cells—Superiority of Pechini method among various solution mixing processes*. *Materials Research Bulletin*, 2013. **48**(1): p. 1-6.
63. Gong, Z.-L., et al., *Effects of preparation methods of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials on their morphology and electrochemical performance*. *Journal of Power Sources*, 2004. **136**(1): p. 139-144.
64. Chen, J.-M., et al., *High-power LiFePO_4 cathode materials with a continuous nano carbon network for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2008. **184**(2): p. 498-502.
65. Zheng, Z., et al., *Porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite as the cathode material of lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2012. **198**(0): p. 229-235.
66. Zhang, Q., et al., *Nanomaterials for energy conversion and storage*. *Chemical Society Reviews*, 2013. **42**(7): p. 3127-3171.
67. Liu, H., et al., *Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries*. *Electrochemistry Communications*, 2006. **8**(10): p. 1553-1557.

68. Zhai, T., M.-s. Zhao, and D.-d. Wang, *Effect of Mn-doping on performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium ion batteries*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011. **21**(3): p. 523-528.
69. Zhang, B., et al., *Electrochemical performance of Al-substituted $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials synthesized by sol-gel method*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. **20**(4): p. 619-623.
70. Myung, S.-T., et al., *Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO_2 cathode materials*. Solid State Ionics, 2001. **139**(1–2): p. 47-56.
71. Bai, G., Y. Yang, and H. Shao, *Synthesis and electrochemical properties of polyhedron-shaped $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Sn}_x(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for lithium-ion batteries*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **688**(0): p. 98-102.
72. Zhong, G.B., et al., *Structural, electrochemical and thermal stability investigations on $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Al}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) as 5 V cathode materials*. Journal of Power Sources, 2012. **216**(0): p. 368-375.
73. Nagamedianova, Z. and E.M. Sánchez, *Estudio de la conductividad del sistema amorfo $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$* . Revista mexicana de física, 2007. **53**: p. 228-234.
74. Song, W., et al., *A $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material for use in hybrid lithium ion batteries*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(34): p. 14357-14363.
75. Zhong, S., et al., *Preparation and electrochemical properties of Y-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium batteries*. Journal of Rare Earths, 2009. **27**(1): p. 134-137.
76. Chen, Q., et al., *Electrochemical performance of $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2012. **201**(0): p. 267-273.
77. Park, J.S., et al., *Effects of a dopant on the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a lithium-ion battery anode material*. Journal of Power Sources, 2013. **244**(0): p. 527-531.

APÉNDICE

Cálculos estequiométricos

Para preparar 8 gramos del material de interés, calcular los gramos de cada reactivo:

	3NaF	+ 2 NH ₄ VO ₃	+ 2H ₃ PO ₄	→ Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃
PM (g/mol)	42	116.98	98	417.82
gramos	$(3(1.91 \times 10^{-2})/(1)) * (42)$	$(2(1.91 \times 10^{-2})/(1)) * (116.98)$	$(2(1.91 \times 10^{-2})/(1)) * (98) * (100/85)$	8
moles	$(3(1.91 \times 10^{-2})/(1))$	$(2(1.91 \times 10^{-2})/(1))$	$(2(1.91 \times 10^{-2})/(1))$	1.91×10^{-2}

Relación molar Metal: Ácido cítrico= 1:1

Moles de ácido cítrico= moles de V= $(1.91 \times 10^{-2} \text{ moles}) * 2$

Gramos de Ácido cítrico= $(1.91 \times 10^{-2} \text{ moles}) * 2 * 210.14 \text{ g/mol}$

Relación Molar Ácido Cítrico:Etilenglicol=1:4

$$\text{Gramos de etilenglicol} = (1.91 \times 10^{-2} \text{ moles}) \times 4 \times (62.07 \text{ g/mol})$$

	3NaF +	0.02Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.98NH ₄ VO ₃	+ 2H ₃ PO ₄	Na ₃ V _{1.98} Al _{0.02} (PO ₄) ₂ F ₃
PM (g/mol)	42	375.13	116.98	98	417.34
gramos	$\frac{(3(1.92 \times 10^{-2})/(1)) \times (42)}{1}$	$\frac{(0.02) \times (1.92 \times 10^{-2}) \times (375.13)}{1}$	$\frac{(1.98(1.92 \times 10^{-2})/(1)) \times (116.98)}{1}$	$\frac{(2(1.92 \times 10^{-2})/(1)) \times (98) \times (100/85)}{1}$	8
moles	$(3(1.92 \times 10^{-2})/(1))$	$(0.02) \times (1.92 \times 10^{-2})$	$(1.98(1.92 \times 10^{-2})/(1))$	$(2(1.92 \times 10^{-2})/(1))$	1.92×10^{-2}

Relación molar Metal: Ácido cítrico= 1:1

$$\text{Moles de ácido cítrico} = \text{moles de V} + \text{moles Al} = ((1.92 \times 10^{-2} \text{ moles}) \times 1.98) + ((1.92 \times 10^{-2} \text{ moles}) \times 0.02)$$

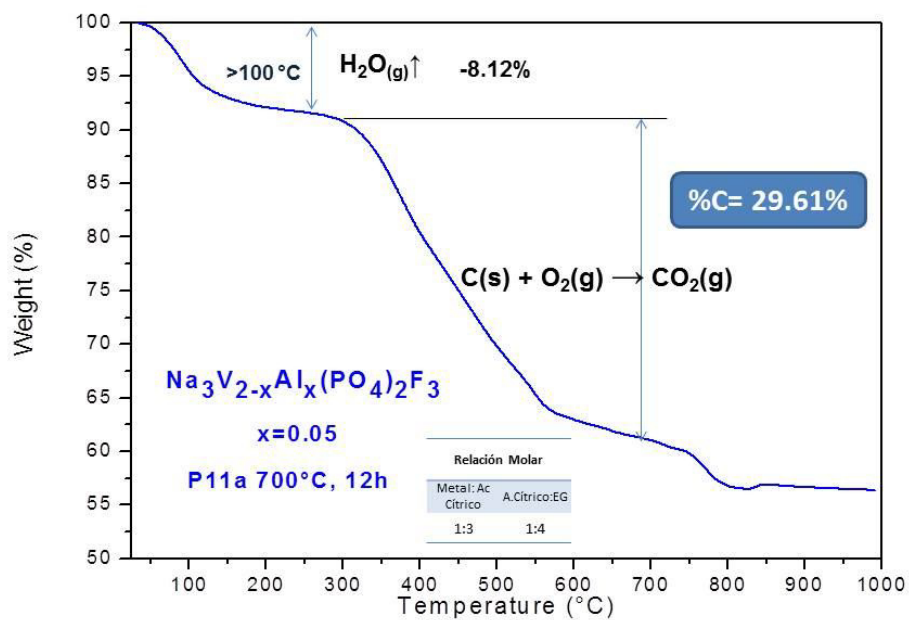
$$\text{Gramos de Ácido cítrico} = 8.06 \text{ gramos}$$

Relación Molar Ácido Cítrico:Etilenglicol=1:4

$$\text{Gramos de etilenglicol} = (8.06 \text{ g}/210.14 \text{ g/mol}) \times (4) \times (62.07 \text{ g/mol})$$

En la siguiente gráfica, se presenta el termograma de la muestra preparada con una relación molar metal: ácido cítrico 1:3.

% Carbono **Análisis Termogravimétrico (TGA)**
25-1000°C / 10°Cmin⁻¹ / Atm Aire



Análisis termogravimétrico de la muestra $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ con 0.05 moles de Al y una relación Metal: Ac. Cítrico 1:3.

Cálculos para la preparación del slurry

El slurry se prepara bajo las siguientes proporciones: 80% de material activo (compuesto de interés), 15% PVDF y 5% de Carbono Conductor.

En un recipiente se agrega aproximadamente 1 mL de N,N-dimetilacetamida en un recipiente, posteriormente se agrega el PVDF. Dicha mezcla se deja en un baño ultrasónico hasta disolver por completo. Posteriormente se agrega el Carbono, se

agrega aproximadamente 1 mL de solvente y se deja de nuevo en ultrasonido hasta disolver. Finalmente se agrega el material activo, se deja homogenizar en ultrasonido por al menos 30 minutos, si es necesario se agregan gotas de solvente con la finalidad de que todos los componentes se incorporen. La mezcla final se deja en agitación mecánica durante 6-12 horas, se reduce el volumen a la mitad, mediante calentamiento a aproximadamente 50° C.

Parámetros para pruebas galvanostáticas

Ejemplo una batería

P13

Disco de Aluminio + slurry= 0.030g

Disco de aluminio= 0.028g

Slurry= 0.002 g

Material activo= (0.002g)(0.8)(0.8893)=0.001423g= 1.43 mg de material activo

0.8 = 80% Material activo al preparar el slurry

0.8893= porque el material contiene 11.07% de Carbono

1.43 mg material activo (sin Al, sin C)

$\Delta Q / I = t \text{ (h)}$

$I = (10 \text{ mA/g}) * (0.001423 \text{ g de MA}) = 10 * 1.42 \times 10^{-3} \text{ g} = 0.014 \text{ mA}$

Tiempo (h)= $\Delta Q / I = \underline{0.091} / 0.014 \text{ mA} = \underline{6.39} \text{ h}$

Galvanostatic Channels

Working electrode parameters window

Username: **Nayely**

Acquisition started on:

Saved on file: **P13c**

Cell description: **P13c 130714g10mA-5cic**

Mass of active material: **1.43** mg at $x = \underline{0}$

Molecular weight of active material (at $x=0$): **417.82** g

Atomic weight of intercalated ion: **6.94** g

Acquisition started at $x_0 = \underline{0}$

Number of e- transferred per intercalated ion: 1

Δx max allowed on a sweep: 2

Acquisition parameters window

Relaxation (same as bellow)

Do 10 sweeps

While $U_{eq} > \underline{3.2}$ V(red) or $U_{eq} < \underline{4.4}$ V(ox)

Set I at +0.014 mA, 6.39 h (odd) or -0.014 mA, 6.39 h (even)

Curtail if $V < \underline{3.0}$ V (red) or $V > \underline{4.6}$ V (ox)

Or if $|U_{eq} - V| > \underline{10.000}$ V or if $|\Delta Q| > \Delta Q_{max}$ (valor fijo)

Record I init. Pt. +1 pt./ 0.002 V +1 final pt.

Relaxation: open circuit for 0.000 h

Or until $|\Delta U / \Delta t| < |\Delta U_0 / \Delta t_0| / \underline{60000}$ or $|\Delta U / \Delta t| < \underline{0.0}$ mV/h

Record I init. Pt. +1 pt./ 0.002 V +1 final pt.

Una vez terminadas las pruebas de ciclado los resultados adquiridos son procesados como se indica a continuación.

Parámetros característicos de una batería

La cantidad de energía liberada por una batería, antes de que su potencial descienda a valores ineficaces es una característica fundamental de la batería y puede expresarse en función de diversas magnitudes. Todas ellas se basan en la generación de una determinada cantidad de carga en relación a la cantidad o a las dimensiones del material activo. La utilización de cada una de ellas dependerá del campo de aplicación de la batería. Algunas de las magnitudes más utilizadas son:

Capacidad, Q: informa del número de electrones que circula por el circuito externo, o lo que es lo mismo, la cantidad de electricidad que puede almacenarse.

Dicha magnitud puede expresarse como:

$$Q = nzF$$

donde z es el número de moles de la especie activa que participa en una reacción electroquímica concreta, n es el número de electrones transferidos por cada mol y F la constante de Faraday cuyo valor es 96487 C/mol (26800 mA·h/mol) y equivale al número de culombios empleados para transformar un equivalente de cualquier sustancia. Aunque Q viene dada en culombios, suele expresarse en amperios-hora. Cuando se duplica la masa de material activo, se duplica también la

capacidad, por lo que la información que se obtiene de este parámetro no es una característica del proceso que tiene lugar sino de la batería en particular. La capacidad es pues un parámetro útil desde el punto de vista industrial y comercial, pero las perspectivas de un material nuevo se comprenden mejor si uno se refiere a una magnitud intensiva.

Capacidad específica (Q_e o CE)

$$Q_e = \frac{Q}{m}$$

donde m representa el peso del material activo. El hecho de que muchas de las aplicaciones de las baterías estén enfocadas a la dotación de movilidad y autonomía a ciertos aparatos de consumo eléctrico (marcapasos, relojes de pulsera, etc), hace que sea deseable una elevada relación energía/peso. En otros ámbitos de aplicación, tales como el almacenamiento de reservas energéticas, es más importante el ahorro de espacio que de peso. En estos casos se utiliza la **capacidad volumétrica** (A·h/dm³), que equivale a la carga suministrada por la batería dividida por el volumen de material activo.

Utilizando la capacidad específica tenemos cuantificada la cantidad de electricidad que se puede almacenar por unidad de masa, si bien desconoceríamos cuál sería la energía almacenada en la celda electroquímica que estemos estudiando.

Energía específica, ϵ_e : es el producto de la capacidad específica y el potencial de salida:

$$\varepsilon_e = Q_e E$$

La energía máxima que puede obtenerse por mol en condiciones normales mediante una determinada reacción de intercalación vendría dada por la variación de la energía libre de dicho proceso

$$\Delta^\circ G = -n F E^\circ$$

donde E° representa el potencial termodinámico de equilibrio, es decir, la diferencia de potencial (V) que puede medirse entre los bornes de la batería cuando no pasa corriente a través de ella. Si el sistema no se encuentra en condiciones normales de equilibrio, la ecuación de Nernst proporciona el valor del potencial de la celda E .

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{red}}{a_{ox}} \right)$$

Las dimensiones de la energía específica son J/g pero suele venir expresada en W·h/kg. En la definición de energía específica, se ha supuesto el potencial de salida constante durante toda la reacción; sin embargo, es más general el caso en que dicho potencial varíe durante el transcurso de la reacción. En este caso la energía específica viene dada por la expresión:

$$\varepsilon_e = \frac{n z F}{m} \int_0^{x^{max}} E(x) dx$$

siendo x la fracción molar de producto obtenido.

$$x = \frac{i t P M}{n F m}$$

donde i es la corriente eléctrica que fluye por la batería durante un tiempo t y PM el peso molecular de la sustancia.

Para que la expresión anterior tenga validez y la carga transferida pueda ser asignada exclusivamente a la reacción electroquímica principal se tiene que cumplir que no existan reacciones paralelas que consuman parte de los electrones que llegan al electrodo.

C rate. La velocidad de carga es a menudo denotada como C rate y significa una tasa igual a la capacidad de una batería en una hora la descarga. Para una batería 1.6Ah, $C = 1.6A$. Una tasa de carga de $C/2 = 0.8A$ necesitaría dos horas, y una tasa de carga de $2C = 3.2A$ necesitaría 30 minutos para cargar completamente la batería de un estado vacío, si es compatible con la batería. Esto también supone que la batería es 100% eficiente en la absorción de la carga. Un cargador nominal $C/10$ devolvería la capacidad de la batería en 10 horas, un cargador nominal de $4C$ carga la batería en 15 minutos.

Procesamiento de datos de pruebas galvanostáticas

A continuación se presenta la tabla de datos obtenida para el primer ciclo, es decir, 2 sweeps. En el momento en que cambia la corriente a signo negativo, se inicia la reducción: sweep 2.

t/h	I/mA	Uw/V	(Q-Qo)/mA.h	x
0.000	0.000	2.947	0.000	0.000
0.000	0.120	2.986	0.000	0.000
0.003	0.120	3.035	0.000	0.000
0.006	0.120	3.059	0.001	-0.001
0.008	0.120	3.074	0.001	-0.001
0.011	0.120	3.088	0.001	-0.001
0.014	0.120	3.101	0.001	-0.002
0.017	0.120	3.110	0.002	-0.002
0.019	0.120	3.120	0.002	-0.002
0.022	0.120	3.127	0.002	-0.002
0.025	0.120	3.137	0.002	-0.003
0.028	0.120	3.145	0.003	-0.003
0.031	0.120	3.152	0.003	-0.004
0.033	0.120	3.159	0.003	-0.004
0.036	0.120	3.164	0.003	-0.004
0.039	0.120	3.171	0.004	-0.005
0.042	0.120	3.179	0.004	-0.005
0.044	0.120	3.184	0.004	-0.005
0.047	0.120	3.191	0.004	-0.005
0.050	0.120	3.196	0.005	-0.006
0.053	0.120	3.201	0.005	-0.006
0.056	0.120	3.208	0.005	-0.007
0.058	0.120	3.213	0.005	-0.007
0.061	0.120	3.218	0.006	-0.007
0.064	0.120	3.223	0.006	-0.007
~	~	~	~	~
12.658	0.120	4.561	1.445	-1.797
12.681	0.120	4.563	1.448	-1.801
12.703	0.120	4.565	1.450	-1.804
12.722	0.120	4.568	1.452	-1.806
12.744	0.120	4.570	1.455	-1.809
12.761	0.120	4.573	1.457	-1.812
12.783	0.120	4.575	1.459	-1.814
12.803	0.120	4.578	1.461	-1.817
12.822	0.120	4.580	1.463	-1.820
12.839	0.120	4.583	1.465	-1.822
12.856	0.120	4.585	1.467	-1.825
12.856	-0.120	4.551	1.467	-1.825
12.858	-0.120	4.526	1.467	-1.825

12.861	-0.120	4.517	1.467	-1.824
12.864	-0.120	4.507	1.467	-1.824
12.867	-0.120	4.502	1.466	-1.824
12.869	-0.120	4.497	1.466	-1.824
12.872	-0.120	4.492	1.466	-1.823
12.875	-0.120	4.487	1.466	-1.823
12.878	-0.120	4.485	1.465	-1.822
12.881	-0.120	4.482	1.465	-1.822
12.883	-0.120	4.480	1.465	-1.822
12.886	-0.120	4.478	1.465	-1.822
12.889	-0.120	4.475	1.464	-1.821
12.892	-0.120	4.473	1.464	-1.821
12.894	-0.120	4.470	1.464	-1.821
12.900	-0.120	4.468	1.463	-1.820
12.903	-0.120	4.465	1.463	-1.819
12.908	-0.120	4.463	1.463	-1.819
12.914	-0.120	4.460	1.462	-1.818
12.917	-0.120	4.458	1.462	-1.818
12.922	-0.120	4.456	1.461	-1.817
12.928	-0.120	4.453	1.461	-1.817
12.936	-0.120	4.451	1.460	-1.816
12.944	-0.120	4.448	1.459	-1.815
12.953	-0.120	4.446	1.458	-1.814
12.961	-0.120	4.443	1.458	-1.813
12.969	-0.120	4.441	1.457	-1.812
12.981	-0.120	4.438	1.456	-1.810
12.992	-0.120	4.436	1.455	-1.809
13.006	-0.120	4.434	1.453	-1.807
~	~	~	~	~
23.978	-0.120	3.069	0.216	-0.269
23.981	-0.120	3.064	0.216	-0.268
23.983	-0.120	3.064	0.216	-0.268
23.986	-0.120	3.059	0.215	-0.268
23.989	-0.120	3.057	0.215	-0.267
23.992	-0.120	3.054	0.215	-0.267
23.994	-0.120	3.054	0.215	-0.267
23.997	-0.120	3.049	0.214	-0.267
24.000	-0.120	3.047	0.214	-0.266
24.003	-0.120	3.044	0.214	-0.266
24.006	-0.120	3.042	0.213	-0.265
24.008	-0.120	3.040	0.213	-0.265
24.011	-0.120	3.037	0.213	-0.265
24.014	-0.120	3.035	0.213	-0.264

24.017	-0.120	3.032	0.212	-0.264
24.019	-0.120	3.030	0.212	-0.264
24.022	-0.120	3.027	0.212	-0.264
24.025	-0.120	3.025	0.212	-0.263
24.028	-0.120	3.022	0.211	-0.263
24.031	-0.120	3.020	0.211	-0.262
24.033	-0.120	3.015	0.211	-0.262
24.036	-0.120	3.015	0.211	-0.262
24.039	-0.120	3.010	0.210	-0.262
24.042	-0.120	3.008	0.210	-0.261
24.044	-0.120	3.005	0.210	-0.261
24.047	-0.120	3.003	0.210	-0.261
24.050	-0.120	3.000	0.209	-0.260
24.053	-0.120	2.998	0.209	-0.260

Se realiza el reajuste del tiempo a partir del sweep 2 en adelante y se calcula la capacidad específica.

Ejemplo:

A	B	C	D
10	12.856	12.856	0.12
	Sweep 2	Real	
	t/h	t/h	I/mA
1	12.856	0	-0.12
2	12.858	0.002	-0.12
3	12.861	0.005	-0.12
4	12.864	0.008	-0.12

Para el cálculo del tiempo real a partir de sweep 2:

El tiempo final del sweep 1 fue 12.856 h (celda B10)

t/h (real) para B1= 12.856 (celdaB1)- 12.856 h (celda B10)

t/h (real) para B2= 12.858 (celdaB2)- 12.856 h (celda B10)

t/h (real) para B3= 12.861 (celdaB3)- 12.856 h (celda B10)

y así sucesivamente, se reajusta el tiempo real restando el tiempo final del sweep anterior.

Para el cálculo de capacidad específica, se incluye la masa del cátodo (sin carbono):

$$CE = \frac{q}{masa} = \frac{it}{masa \text{ gramos}} \frac{mAh}{\text{gramos}}$$

t/h	t/h	I/mA	Uw/V	q=it	CE=q/gramos
0	0	0	2.947	0	0
0	0	0.12	2.986	0	0
0.003	0.003	0.12	3.035	0.0004	0.0288
0.006	0.006	0.12	3.059	0.00072	0.0576
0.008	0.008	0.12	3.074	0.00096	0.0768
0.011	0.011	0.12	3.088	0.00132	0.1056
0.014	0.014	0.12	3.101	0.00168	0.1344
0.017	0.017	0.12	3.11	0.00204	0.1632
0.019	0.019	0.12	3.12	0.00228	0.1824
0.022	0.022	0.12	3.127	0.00264	0.2112
0.025	0.025	0.12	3.137	0.003	0.24
0.028	0.028	0.12	3.145	0.00336	0.2688
0.031	0.031	0.12	3.152	0.00372	0.2976
0.033	0.033	0.12	3.159	0.00396	0.3168
0.036	0.036	0.12	3.164	0.00432	0.3456
0.039	0.039	0.12	3.171	0.00468	0.3744
0.042	0.042	0.12	3.179	0.00504	0.4032
0.044	0.044	0.12	3.184	0.00528	0.4224
0.047	0.047	0.12	3.191	0.00564	0.4512
0.05	0.05	0.12	3.196	0.006	0.48
~	~	~	~	~	~
12.592	12.592	0.12	4.553	1.51104	120.8832
12.617	12.617	0.12	4.556	1.51404	121.1232
12.636	12.636	0.12	4.558	1.51632	121.3056
12.658	12.658	0.12	4.561	1.51896	121.5168
12.681	12.681	0.12	4.563	1.52172	121.7376
12.703	12.703	0.12	4.565	1.52436	121.9488
12.722	12.722	0.12	4.568	1.52664	122.1312

12.744	12.744	0.12	4.57	1.52928	122.3424
12.761	12.761	0.12	4.573	1.53132	122.5056
12.783	12.783	0.12	4.575	1.53396	122.7168
12.803	12.803	0.12	4.578	1.53636	122.9088
12.822	12.822	0.12	4.58	1.53864	123.0912
12.839	12.839	0.12	4.583	1.54068	123.2544
12.856	12.856	0.12	4.585	1.54272	123.4176
Sweep 2					
t/h	t/h	I/mA	Uw/V	q=it	CE=q/gramos
12.856	0	-0.12	4.551	0	0
12.858	0.002	-0.12	4.526	0.00024	0.0192
12.861	0.005	-0.12	4.517	0.0006	0.048
12.864	0.008	-0.12	4.507	0.00096	0.0768
12.867	0.011	-0.12	4.502	0.00132	0.1056
12.869	0.013	-0.12	4.497	0.00156	0.1248
12.872	0.016	-0.12	4.492	0.00192	0.1536
12.875	0.019	-0.12	4.487	0.00228	0.1824
12.878	0.022	-0.12	4.485	0.00264	0.2112
12.881	0.025	-0.12	4.482	0.003	0.24
12.883	0.027	-0.12	4.48	0.00324	0.2592
12.886	0.03	-0.12	4.478	0.0036	0.288
12.889	0.033	-0.12	4.475	0.00396	0.3168
12.892	0.036	-0.12	4.473	0.00432	0.3456
12.894	0.038	-0.12	4.47	0.00456	0.3648
12.9	0.044	-0.12	4.468	0.00528	0.4224
12.903	0.047	-0.12	4.465	0.00564	0.4512
12.908	0.052	-0.12	4.463	0.00624	0.4992
12.914	0.058	-0.12	4.46	0.00696	0.5568
12.917	0.061	-0.12	4.458	0.00732	0.5856
12.922	0.066	-0.12	4.456	0.00792	0.6336
12.928	0.072	-0.12	4.453	0.00864	0.6912
12.936	0.08	-0.12	4.451	0.0096	0.768
12.944	0.088	-0.12	4.448	0.01056	0.8448
12.953	0.097	-0.12	4.446	0.01164	0.9312
12.961	0.105	-0.12	4.443	0.0126	1.008
~	~	~	~	~	~
24.019	11.163	-0.12	3.03	1.33956	107.1648
24.022	11.166	-0.12	3.027	1.33992	107.1936
24.025	11.169	-0.12	3.025	1.34028	107.2224
24.028	11.172	-0.12	3.022	1.34064	107.2512
24.031	11.175	-0.12	3.02	1.341	107.28
24.033	11.177	-0.12	3.015	1.34124	107.2992
24.036	11.18	-0.12	3.015	1.3416	107.328

24.039	11.183	-0.12	3.01	1.34196	107.3568
24.042	11.186	-0.12	3.008	1.34232	107.3856
24.044	11.188	-0.12	3.005	1.34256	107.4048
24.047	11.191	-0.12	3.003	1.34292	107.4336
24.05	11.194	-0.12	3	1.34328	107.4624
24.053	11.197	-0.12	2.998	1.34364	107.4912

Para el cálculo de la eficiencia coulombica de descarga inicial y final, se considera la capacidad específica teórica:

P15 (CE teórica=128.68mAh/g)	
Ciclo Descarga	CE (mAh/g)
1.0	107
2.0	111
3.0	107
4.0	103
5.0	101

$$\% \text{ Eficiencia coulombica} = \frac{CE \text{ práctica}}{CE \text{ teórica}} 100$$

$$CE_{teórica} = \frac{nF}{M_w(3.6 \frac{C}{mAh})} = \frac{3(96500)}{417.82g/mol(3.6 \frac{C}{mAh})} = 192.46 \text{ mAh/g}$$

CE = Capacidad Específica (mAh/g)

n = # de electrones transferidos por cada mol (equiv/mol)

F = Constante de Faraday = 96485.4 C/equiv

M_w = Peso fórmula (g/mol)

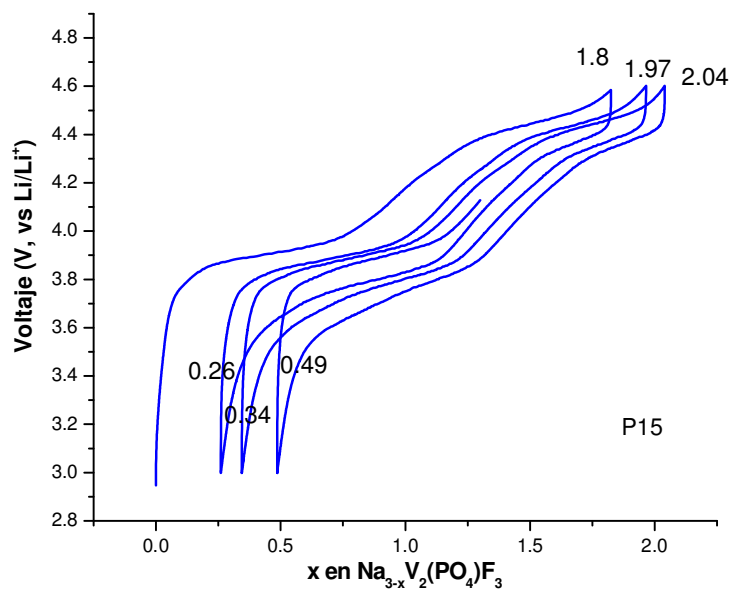
$$\% \text{Eficiencia coulombica descarga final} = \frac{101}{128.68} 100 = 78$$

Para el cálculo del % de retención:

	Carga Ciclo 1	Descarga Ciclo 5	
	Carga	Descarga	%Retención
P15	123	101	82

$$\% \text{ Retención} = \frac{CE_{\text{descarga final}}}{CE_{\text{carga inicial}}} 100 = \frac{101}{123} 100$$

Para el cálculo de la fracción de iones intercalados/desintercalados (xLi), a partir de la siguiente gráfica se obtienen los datos:



Sweep	x desintercalado	X intercalado	valor en x	% intercalación
1	1.8		1.8	
2		1.6	0.26	85.76
3	1.7		1.97	
4		1.6	0.34	95.07
5	1.7		2.04	
6		1.6	0.49	91.64

Sweep 1: la fracción (x) desintercalado se obtiene de la gráfica.

Sweep 2: fracción (x) intercalada se obtiene

$$\text{Fracción } (x) = 1.8 - 0.26 = 1.6$$

Sweep 3: fracción (x) desintercalada se obtiene

$$\text{Fracción } (x) = 1.97 - 0.26 = 1.7$$

Sweep 4: fracción (x) intercalada se obtiene

$$\text{Fracción } (x) = 1.97 - 0.34 = 1.6$$

Sweep 5: fracción (x) intercalada se obtiene

$$\text{Fracción } (x) = 2.04 - 0.34 = 1.7$$

Sweep 6: fracción (x) intercalada se obtiene

$$\text{Fracción } (x) = 2.04 - 0.54 = 1.6$$

Para determinar el porcentaje (%) de intercalación:

$$\% \text{ intercalación} = \frac{x_{\text{intercalada}}}{x_{\text{desintercalado}}} 100$$

Ciclo 1

$$\% \text{ intercalación} = \frac{1.6}{1.8} 100 = 85.76\%$$

Ciclo 2

$$\% \text{ intercalación} = \frac{1.6}{1.7} 100 = 95.07\%$$

Cálculo del C-rate

$$I = C_{rate} CE W$$

Donde

I= corriente (mAh)

CE= capacidad específica teórica, 192 mAh/g

W= peso del material activo (gramos)

Si requiero una densidad de corriente de 10 mA/g, entonces

$$I = (10 \text{ mA/g}) * (0.0051 \text{ g de MA}) = 0.051 \text{ mA}$$

$$0.051 = C_{rate} \left(192 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) (0.0051 \text{ g})$$

$$C_{rate} = 0.05$$

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

LQI Nayely Pineda Aguilar

Candidato para el grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

TESIS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x= 0, 0.02, 0.05, 0.1$) COMO CÁTODOS PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE IÓN-LITIO

Nayely Pineda Aguilar nació en H. Matamoros, Tamaulipas el 16 de Diciembre de 1981, es hija de Profr. Albino Pineda Gutiérrez y de la Profra. Alma Nelly Aguilar Reyna. En el año 2000 inició sus estudios de educación superior y en el año 2005 recibió el título de Licenciado en Química Industrial por la Universidad Autónoma de Nuevo León. En el 2011 inició sus estudios de Maestría en Ciencias en la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL. Actualmente labora en un centro Conacyt: Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) en el área de Microscopía Electrónica de Barrido.